

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 831 154

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

01 13545

⑤① Int Cl⁷ : C 01 B 3/34, B 01 J 19/08, 20/34, C 07 C 4/04

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.10.01.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.04.03 Bulletin 03/17.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ETUDES CHIMIQUES ET PHYSI-
QUES (ECP) Société à responsabilité limitée — FR.

⑦② Inventeur(s) : CZERNICHOWSKI MIECZYSLAW et
CZERNICHOWSKI ALBIN.

⑦③ Titulaire(s) :

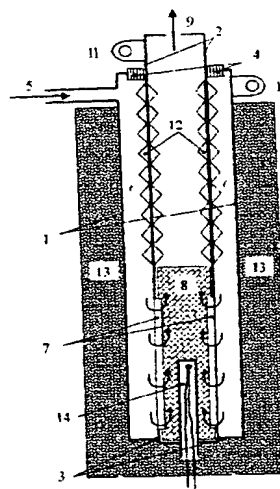
⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ ASSISTANCE ELECTRIQUE AU REFORMAGE D'UNE MATIERE HYDROCARBONEE.

⑤⑦ L'invention concerne un réacteur quasi adiabatique et un procédé de reformage faiblement exothermique de diverses matières hydrocarbonées (MHC) effectué dans ce réacteur abritant un corps inerte 8 à relativement haute température engendrée et contrôlée grâce un apport d'énergie électrique.

Le réacteur est composé de deux tubes 1 et 2 reliés entre eux par la jonction 3, constituant ainsi un échangeur interne de chaleur et en même temps un circuit électrique alimenté entre les bornes 10 et 11. Une MHC mélangée avec un gaz contenant de l'oxygène entre dans le réacteur par l'orifice 5. Ces réactifs se réchauffent dans l'espace 6 et pénètrent dans le tube 2 par des ouvertures 7 aménagées à proximité du corps 8, traversent ce corps poreux ou granulaire, s'y convertissent en produits d'oxydation et de pyrolyse partiels, se refroidissent dans l'échangeur et enfin sortent par l'orifice 9. Suite au passage d'un fort courant électrique, le tube 2 se réchauffe à proximité du corps 8 ce qui permet d'initier la conversion et de la contrôler.

Le procédé est particulièrement destiné aux reformages totaux de gaz et liquides hydrocarbonés ainsi qu'aux reformages partiels des produits pétroliers très lourds.



FR 2 831 154 - A1



La présente invention concerne un procédé d'assistance électrique au reformage exothermique accompagné d'un craquage partiel d'une matière hydrocarbonée, ce reformage et ce craquage étant effectués dans des conditions quasi adiabatiques. Le procédé est réalisé dans un réacteur tubulaire parcouru en continu par un flux de réactifs entrants et de produits sortants.

5 Le réacteur abrite une zone à relativement haute température, engendrée et contrôlée grâce à un apport d'énergie électrique.

Nos travaux précédents dans le domaine du reformage oxydant des hydrocarbures légers (FR2768424 et FR2786409) ont déjà démontré les avantages de l'utilisation de l'énergie
10 électrique, sous la forme spécifique de décharges électriques dites "glissantes", apportée directement dans un mélange comportant un ou plusieurs hydrocarbures (HC) et de l'oxygène O₂ pur ou dilué. Ces décharges de haute tension assistent les réactions exothermiques d'oxydation partielle des HC, dont les produits sont un mélange contenant principalement l'hydrogène H₂ et le monoxyde de carbone CO, ce mélange étant appelé "gaz de synthèse" ou "syngaz". En même
15 temps quelques HC moins lourds sont également produits, suite à des craquages de la charge initiale. Bien que ce processus globalement exothermique puisse être conduit selon des technologies classiques sans une telle assistance électrique, la présence de décharges électriques crée des espèces catalytiques en phase gazeuse et assure ainsi un meilleur déroulement des réactions. Les filaments extrêmement actifs de la décharge constituent en effet
20 un point de contact de température très élevée empêchant toute extinction malvenue et dangereuse d'une telle oxydation partielle dans un réacteur. L'assistance par des décharges électriques glissantes a donc un rôle d'initiation et d'entretien du reformage, tandis que l'achèvement quasi complet des réactions se déroule dans une zone post-décharge du réacteur, cette zone étant partiellement remplie par un solide, par exemple des bâtons de nickel. En
25 présence du flux d'espèces ionisés et radicalaires produites dans la décharge, ce solide devient actif. L'action conjointe de décharges électriques et du corps actif à une température relativement modérée a donné une technologie de reformage d'HC légers appelée "SynGen".

L'usage de très hautes tensions telles qu'utilisées dans le "SynGen" paraît cependant
30 complexe pour certaines applications. Dans la présente invention nous proposons donc une méthode alternative d'assistance électrique à la conversion d'une matière hydrocarbonée désignée "MHC". Par MHC nous comprenons toute molécule ou tout mélange de molécules contenant principalement du Carbone C et de l'Hydrogène H, ainsi qu'éventuellement en teneurs réduites de l'Oxygène O, du Soufre S, de l'Azote N, du Chlore Cl, ainsi que d'autres éléments, par
35 exemple des métaux.

Le nouveau procédé, appelé "MAC", est basé comme auparavant sur un apport d'énergie électrique dans un endroit spécifique et restreint d'un réacteur (appelé également "reformeur"), ceci pour endencher l'oxydation et la pyrolyse de la MHC et pour confiner ainsi ces réactions
40 dans une zone suffisamment chaude afin d'éviter tout risque d'extinction de l'oxydation.

L'entretien d'une zone réactionnelle chaude présente aussi l'avantage d'obtenir des conditions d'équilibre thermodynamique plus favorables du point de vue des produits recherchés. Comme dans le "SynGen", l'achèvement de l'oxydation partielle et de la pyrolyse partielle de la MHC va s'effectuer en présence d'un corps solide inséré dans le flux des réactifs et porté à une

5 température suffisamment élevée pour assurer à la fois une vitesse réactionnelle permettant d'accomplir des réactions dans un reformeur à taille relativement réduite et pour assurer en même temps un équilibre thermodynamique favorable. Dans la présente invention, le corps remplissant la partie active du reformeur n'a plus nécessairement besoin, contrairement à la solution précédente, d'acquérir des propriétés catalytiques. Il a plutôt pour rôle de procurer une

10 assez grande surface sur laquelle peut s'effectuer la réaction entre les molécules de la MHC et l'oxygène élémentaire.

La description qui suit donne des détails sur ce nouveau reformeur et sur le procédé d'oxydation partielle pouvant être accompagnée par un craquage partiel de la MHC. Nous

15 prenons comme exemple le méthane CH_4 car cette molécule est considérée comme la plus difficile à convertir par une oxydation partielle. Toute autre MHC plus lourde, à commencer par l'éthane C_2H_6 , en passant par les MHC liquides, jusqu'aux MHC très lourdes (pouvant être solides dans les températures ambiantes), est plus facile à convertir en syngaz, pur ou mélangé à de la MHC moins lourde produite simultanément par craquage partiel de la MHC plus lourde.

20

L'oxydation partielle (idéalisée) du méthane



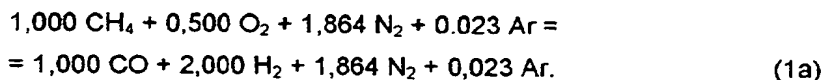
est quasi irréversible et faiblement exothermique. Lorsque 1 mole de méthane est convertie totalement en syngaz, la chaleur dégagée à 298 K sous 101 kPa est seulement de 35,9 kJ. Si

25 cette chaleur était totalement conservée dans le système, la température des produits augmenterait au maximum jusqu'à 708 K. Cette température maximale des produits conservés dans un réacteur du type "batch" ou sortant d'un réacteur à écoulement continu, les deux types de réacteurs étant parfaitement isolés thermiquement et sans aucun échange thermique avec l'extérieur, est appelée "température adiabatique".

30

L'air atmosphérique peut être considéré, pour certaines applications, comme source suffisamment concentrée et en même temps peu onéreuse d'oxygène élémentaire pour mener l'oxydation partielle de la MHC. L'écriture de la réaction idéalisée doit tenir compte des composants non réactifs de l'air, principalement de l'azote N_2 et de l'argon Ar. Dans le cas du

35 méthane, l'écriture devient donc :



Dans un réacteur adiabatique, cette même chaleur de 35,9 kJ sera cette fois conservée dans 4,886 moles du produit gazeux au lieu de 3,000 moles pour la réaction (1). Une telle "dilution" de

40 l'énergie provoquerait un abaissement de la température adiabatique des produits jusqu'à 574 K.

En réalité, les réactions idéales (1) ou (1a) ne se déroulent pas seules mais s'accompagnent toujours de réactions (2), (3) et (4), décrites plus loin, et les valeurs réelles de température adiabatique et de composition à l'équilibre thermodynamique s'en trouvent changées. Le Tableau 1 présente ces valeurs obtenues par calculs (basés sur un logiciel "ADEP" édité par le "Club des Usagers ADEP", contact : B. Pateyron, pateyron@unilim.fr, Limoges, France, 2001), en partant des réactifs tels qu'indiqués pour les systèmes (1) ou (1a).

TABLEAU 1. Température adiabatique réelle et composition des produits en équilibre thermodynamique sous pression de 101 kPa pour un mélange stœchiométrique initial $O_2/CH_4 = 0,500$ (cas de l'oxygène pur et de l'air).

oxydant	température adiabatique (K)	nombre de moles produites par 100 moles initiales CH_4							
		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	Ar	C
oxygène	1036	78,3	5,6	174,9	7,3	10,6	0,0	0,0	8,8
air	942	55,0	12,4	158,6	10,5	20,3	186,4	2,3	22,1

On peut ajouter (en simplifiant) que la réaction (1) ou (1a) est accompagnée par les réactions suivantes :

- combustion totale du méthane (réaction très exothermique) :



- pyrolyse du méthane (réaction endothermique) :



- réaction de Boudouard (réaction exothermique):



Le reformage du méthane réalisé dans de telles conditions serait peu intéressant car :

- le taux de conversion de carbone "organique" (c'est à dire initialement renfermé dans une molécule de la MHC) en CO serait de seulement environ 79 % avec l'oxygène et 55 % avec l'air,
- le restant de ce carbone "organique" se transformerait en suie (environ 9 % de pertes de carbone dans le cas d'un reformage à l'oxygène et même environ 20 % en utilisant l'air).

En utilisant le même logiciel nous avons pu suivre l'évolution d'un reformage du méthane en fonction d'un excès d'oxygène puisé dans l'air. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2. Température adiabatique réelle et composition des produits en équilibre thermodynamique sous pression 101 kPa pour quelques mélanges initiaux sur-stœchiométriques O_2/CH_4 (quand $CH_4 = 100$ moles et l'oxygène provient de l'air).

O_2/CH_4	température adiabatique (K)	nombre de moles produites par 100 moles initiales CH_4							
		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	Ar	C
0,55	956	67,0	12,3	163,9	8,8	18,3	205,0	2,5	11,8
0,60	971	79,0	12,1	168,8	7,2	16,8	223,7	2,8	1,7
0,65	1009	85,1	12,6	175,5	2,3	19,8	242,3	3,0	0,0
0,70	1090	86,6	13,2	172,5	0,2	27,0	260,9	3,2	0,0
0,75	1184	86,1	13,8	163,8	0,0	36,2	279,6	3,5	0,0
0,80	1274	85,5	14,5	154,5	0,0	45,5	298,2	3,7	0,0

5 Nous voyons ici que de tels reformages sur-stœchiométriques conduisent à une amélioration des résultats en terme de taux de transformation du carbone en CO et de quantité de H₂ produit. Les conditions optimales correspondent à un mélange ayant un rapport O_2/CH_4 compris entre 0,65 et 0,70. L'observation la plus importante est que la génération de suie peut
 10 ainsi être évitée. Cependant, nous perdons quelques 15 % de carbone organique disponible qui se convertit en CO₂ ainsi que quelques 13 % d'hydrogène converti en vapeur d'eau. Pourrait-on éviter ces pertes en étant le plus près possible de la stœchiométrie tout en augmentant la température du reformage et sans que la suie apparaisse ? Le Tableau 3 présente quelques
 15 résultats de nos calculs basés sur le logiciel ADEP (qui contient également des données énergétiques permettant de calculer l'énergie à injecter pour aboutir à des températures qui figurent dans le Tableau 3).

20 TABLEAU 3. Composition des produits en équilibre thermodynamique (sous 101 kPa et à des températures pour laquelle la suie n'est plus présente) pour quelques mélanges initiaux O_2/CH_4 (quand $CH_4 = 100$ moles et l'oxygène provient de l'air) ; DE – dépense énergétique pour produire 1 m³(n) de syngaz pur (H₂+CO seulement).

O_2/CH_4	température	Nombre de moles produites par 100 moles initiales CH_4							DE
mol/mol	(K)	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	Ar	kWh/m ³ (n)
0,50	1260	99,0	0,20	198	0,7	0,6	186	2,3	0,44
0,55	1040	91,6	4,9	184	3,5	8,5	205	2,5	0,20
0,60	1000	85,9	9,7	176	4,4	14,7	224	2,8	0,07

25 Nous voyons ici encore une certaine amélioration des résultats de tels reformages. Pour les trois mélanges de méthane et d'air considérés ici et caractérisés par un rapport O_2/CH_4 de

0,50, 0,55 et 0,60 mol/mol, nous pouvons convertir en CO utile respectivement 99, 92 et 86 % du carbone organique initial et en même temps nous retrouvons, sous forme élémentaire, respectivement 99, 92 et 88 % de l'hydrogène initialement compris dans le méthane.

- 5 Evidemment, cela nous coûterait de l'énergie (marquée DE comme "Dépense Energétique") que nous devrions injecter dans le réacteur (qui n'est donc plus adiabatique !) pour atteindre des températures plus élevées.

- 10 Les résultats peuvent être améliorés si nous portons la réaction à une température encore plus élevée (la suie n'est toujours pas présente). Le Tableau 4 donne quelques résultats de tels calculs.

TABLEAU 4. Composition des produits en équilibre thermodynamique (sous 101 kPa et à 1300 K) pour quelques mélanges initiaux O_2/CH_4 (quand $CH_4 = 100$ moles et l' O_2 provient de l'air).

O_2/CH_4 mol/mol	Nombre de moles produites par 100 moles initiales CH_4							DE kWh/m ³ (n)
	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	Ar	
0,50	99,3	0,1	198,5	0,51	0,4	186	2,3	0,47
0,55	97,8	2,2	192,1	0,02	7,9	205	2,5	0,32
0,60	95,6	4,4	184,4	0,01	15,6	224	2,8	0,33

15

Nous voyons donc que nous continuons à améliorer les résultats de tels reformages. Pour ces trois mélanges $O_2/CH_4 = 0,50, 0,55$ et $0,60$ mol/mol, nous pouvons convertir en CO utile respectivement 99, 98 et 96 % du carbone organique et en même temps nous retrouvons dans le syngaz respectivement 99, 96 et 92 % de l'hydrogène H_2 initialement lié au méthane.

- 20 Evidemment, la DE pour produire 1 m³(n) de H_2+CO est plus élevée que précédemment car dans ce réacteur, qui reste classique, nous allons devoir atteindre des températures qui dépassent encore plus les températures adiabatiques.

- 25 Dans certains cas, cette dépense d'énergie DE peut être couverte par la récupération d'une partie de l'énergie excédentaire pouvant être disponible par ailleurs sur des sites industriels de conversion de la MHC. Par exemple, un procédé Fischer-Tropsch (FT) de synthèse d'hydrocarbures liquides à partir du syngaz est fortement exothermique. La chaleur excédentaire est, dans ce cas, convertie en énergie électrique pour créditer l'économie de toute la chaîne industrielle de conversion du gaz naturel en hydrocarbures liquides (appelé Gas-to-Liquids ou encore GTL). Une autoconsommation de cette énergie pourrait fortement améliorer le bilan économique du procédé FT et surtout le rendre indépendant des aléas locaux du marché de l'énergie. Bien sûr, à la conception du procédé de reformage, il faudrait limiter au strict minimum la DE pour l'assistance électrique au reformage et diminuer surtout les coûts d'investissement liés à tout appareillage électrique pour une telle assistance (ces coûts étant proportionnels à la
- 30

puissance électrique à installer). Pourrait-on exercer cette assistance juste pendant la phase de démarrage du reformage en se donnant éventuellement des moyens additionnels pour un soutien électrique du reformage ?

5 La solution proposée dans la présente invention consiste à appliquer, pour ces réactions exothermiques d'oxydation partielle de la MHC, certaines techniques d'échange de chaleur utilisées pour les processus endothermiques ou quasi athermiques (ayant une chaleur de réaction proche de zéro).

10 Rappelons tout d'abord que le taux d'une conversion chimique obtenue lors d'une réaction endothermique croît généralement avec l'augmentation de la température. Une telle augmentation accélère également la vitesse de la conversion et c'est pourquoi on préfère mener les réactions endothermiques (et athermiques) à des températures plutôt élevées. Habituellement, pour améliorer les rendements énergétiques de tels processus, on s'arrange pour
15 que les produits sortants, portés à une température élevée, rendent une partie de la chaleur qu'ils contiennent encore (l'autre partie étant consommée dans la réaction) aux réactifs entrants plus froids. Cet échange de chaleur (appelé encore "échange de températures") se passe à travers une paroi conductrice de chaleur qui sépare les flux entrant et sortant. Une telle structure (ou appareil) d'échange s'appelle "échangeur thermique" ou "échangeur des températures".
20 Généralement, l'échangeur est situé à l'extérieur du réacteur.

 Les taux de conversions exothermiques sont par contre généralement meilleurs à des températures plus basses mais la raison pour mener ces réactions à des températures plus élevées est qu'on augmente ainsi la vitesse de conversion. C'est pourquoi les réacteurs
25 exothermiques sont refroidis et maintenus à une température optimale qui est choisie selon un compromis entre la vitesse de la réaction et son rendement. Ce compromis peut d'ailleurs être amélioré en présence d'un catalyseur qui augmente la vitesse de la réaction à des températures moins élevées. La structure appliquée pour stabiliser la température optimale du réacteur (et celle de la réaction) est encore un échangeur situé, cette fois, généralement à l'intérieur du réacteur et
30 dédié au refroidissement du réacteur exothermique en utilisant un fluide caloporteur souvent étranger aux réactifs et produits. Sans échangeur, le réacteur exothermique risquerait d'atteindre une température tellement haute qu'il subirait des dommages suite à une accumulation d'énergie que les produits sortants n'arriveraient pas à emporter efficacement avec eux.

35 Nous avons démontré que la réaction exothermique du reformage partiellement oxydant des hydrocarbures sera plus favorable à des températures dépassant 1000 K, pour le cas le plus difficile du méthane. Nous avons donc orienté notre recherche et trouvé la solution pour atteindre l'objectif à la fois chimique, énergétique et cinétique en appliquant le concept d'un échangeur thermique placé à l'intérieur du reformeur, ceci pour augmenter localement la température du
40 reformage exothermique. Prenant cependant en compte le risque d'accumulation de l'énergie à

l'intérieur d'un tel réacteur, nous avons organisé cet échange de manière un peu inefficace tout en gardant la possibilité d'ajouter au système exothermique une petite portion de chaleur de façon facile et très rapidement contrôlable, ceci par un apport ponctuel d'énergie électrique. Cette énergie se convertit en chaleur dissipée au cœur de la réaction, grâce à l'effet Joule consécutif au passage de courant électrique à travers une résistance ohmique située dans un endroit précis à l'intérieur du réacteur. Un tel apport de chaleur, ainsi que les dissipations volontaires de chaleur empêchent d'appeler ce réacteur strictement "adiabatique". C'est pourquoi nous préférons l'appeler "quasi adiabatique" ou autrement QA.

Une injection contrôlée d'énergie électrique, qui est la forme d'énergie la plus facile à transporter et à doser rapidement, a encore ici un autre rôle important qui est d'initier la réaction en un point spécialement choisi du réacteur. Sans une telle initiation, le système ne démarrerait pas ou, pire encore, démarrerait de façon incontrôlée pouvant mener jusqu'à une explosion.

Description du nouveau reformeur quasi adiabatique QA

La Figure 1 présente, de façon schématique, un réacteur QA selon l'invention, pour réaliser des reformages oxydants de matière hydrocarbonée MHC. Le réacteur est composé d'un tube 1, préférentiellement métallique, dans lequel se loge d'une façon axiale un autre tube 2, préférentiellement métallique. Les deux tubes sont liés étanchement l'un à l'autre à la jonction 3, préférentiellement par une soudure (bien que toute autre manière pour lier ces tubes de façon étanche en assurant un très bon contact galvanique à hautes températures soit aussi envisageable, par exemple un vissage). Un isolant électrique 4, étanche et résistant à des températures modérément élevées, positionne de façon concentrique les deux tubes l'un par rapport à l'autre à l'endroit opposé à la jonction 3. Un mélange de réactifs pénètre dans le tube plus large 1 par un orifice 5, il longe l'espace 6 entre les deux tubes 1 et 2, pénètre dans le tube 2 par de multiples ouvertures 7 aménagées à proximité de la jonction 3 (la Figure 1 montre seulement deux ouvertures sous forme de fentes) et traverse un insert poreux ou granulaire 8. Les produits de la conversion ressortent enfin par l'orifice 9.

Les ouvertures 7 peuvent avoir une forme quelconque. L'important est d'assurer le passage du fluide entre l'espace 6 et l'espace occupée par la matière 8 se trouvant dans le tube 2. L'autre fonction de ces ouvertures 7 est de diminuer la section droite moyenne de la paroi du tube 2 à proximité de la matière 8, ceci pour augmenter la dissipation de chaleur de Joule à cet endroit crucial de notre reformeur.

Cette matière granulaire ou poreuse 8 inerte à des températures ambiantes, comme des granulats ou mousses de minéraux réfractaires, des grilles ou bâtons métalliques, des métaux ou céramiques en forme de nids d'abeilles pour ne donner que ces exemples non limitatifs, sert à augmenter la surface de contact pour une pyrolyse et/ou l'oxydation partielle. Dans nos tests,

nous avons utilisé en tant qu'insert 8 des bâtons et des fils minces de nickel, une grille en acier inox ou en acier ordinaire, des granulats d'alumine, de la pierre, des morceaux de carbure de silice, etc. Ces matières ont été parfois couvertes par des couches de coke déposées lors de tests erronés mais il a toujours été facile de brûler ces dépôts en envoyant un flux limité d'air à l'intérieur du reformeur QA préchauffé électriquement. Toutefois, un tel dépôt de carbone n'était pas gênant car la matière 8 n'a pas de fonction catalytique à assurer.

Les tubes 1 et 2 font partie d'un circuit électrique de basse tension (continue, alternative ou quelconque) ayant une intensité de courant (ou de la tension délivrée) réglable par des moyens appropriés. La connexion du réacteur au circuit se fait par des bornes 10 et 11 situées respectivement à proximité de l'isolant 4. La dissipation de l'énergie électrique dans le reformeur QA est réalisée en faisant passer un fort courant électrique par une résistance ohmique propre d'un ensemble de tubes 1 et 2 en série. L'intensité du courant électrique est bien évidemment la même entre les points 10 et 11, cependant la quantité de la chaleur de Joule dissipée lors du parcours de ce courant dépend de la résistance locale présentée par les tubes. Pour un métal choisi (l'acier inoxydable est un bon exemple, bien que toute autre matière réfractaire conductrice d'électricité puisse être utilisée), nous profilons cette résistance en choisissant la section droite des parois des deux tubes de façon à dissiper le plus possible d'énergie dans le tube 2 et ceci, le plus près du corps 8. Ainsi, l'épaisseur de la paroi du tube 1 doit être plutôt supérieure à celle du tube 2 ; son diamètre est d'ailleurs plus large que le diamètre du tube 2 ce qui également contribue à une plus faible résistance locale du tube 1. Nous donnons ainsi une plus faible épaisseur (et donc une plus petite section droite de la paroi) au tube 2 qu'au tube 1. Cette section est encore fortement diminuée à l'endroit où les ouvertures 7 sont taillées dans le tube 2. En effet, le nombre et la largeur de ces ouvertures nous permettent de choisir la section droite de passage du courant électrique à cet endroit et de ce fait d'y faire dissiper une quantité voulue de chaleur.

Dans notre nouveau dispositif QA de dissipation de chaleur dans les tubes à passage direct de courant électrique, la chaleur est générée par effet Joule dans la matière même des tubes où circule le fluide (gaz ou un mélange gaz + liquide) qu'il faut préchauffer et ensuite convertir. Cette dissipation d'énergie est particulièrement renforcée dans les endroits du tube 2 où la section droite de la paroi est spécifiquement profilée par la présence des ouvertures 7 se trouvant à proximité du corps 8.

Dans son principe, ce reformeur QA présente donc un triple échangeur entre d'une part l'électricité, d'autre part le fluide entrant et enfin le fluide sortant :

A. Vu du côté du fluide entrant (un mélange de MHC et d'oxydant concentré ou dilué), cet échangeur est composé par le tube 1 pour préchauffer ce fluide dans l'espace 6 entre les parois des deux tubes jusqu'à la température de début de l'oxydation qui devrait se dérouler à proximité des ouvertures 7. Ce préchauffage s'effectue grâce aux transferts de chaleur entre :

- le fluide entrant et la paroi du tube 1 très légèrement chauffée par le courant électrique,
- le fluide entrant et la paroi du tube 2 légèrement chauffée par le courant électrique dans sa partie hors ouvertures 7,
- le fluide entrant et le fluide sortant (ce dernier étant relativement plus chaud après les conversions globalement exothermiques survenues principalement dans le corps 8), ce transfert se faisant à travers la paroi du tube 2 dans sa partie hors ouvertures 7, ce transfert étant en plus renforcé par une structure 12 ayant, par exemple, une forme d'ailettes conductrices, ceci pour augmenter la surface d'échange de chaleur des deux côtés du tube 2.

10

B. Vu du côté du fluide d'électrons, cet échangeur est composé d'un conducteur électrique (les tubes 1 et 2 en série) où le courant électrique passe entre les bornes 10 et 11 (ou vice versa selon la nature de la source du courant). Pour se fixer les idées, prenons par exemple le courant passant entre les bornes 10 et 11. Dans ce cas, le courant électrique passe tout d'abord par la paroi du tube 1 qui se réchauffe modérément (car la résistance ohmique est faible à cet endroit) à cause de l'effet Joule, passe ensuite par la jonction galvanique 3 vers le tube 2 où ce même courant provoque une forte dissipation de chaleur et une forte augmentation de la température du tube 2 aux alentours des ouvertures 7 (cette température restant toujours inférieure à la température de fusion du matériau dans lequel les ouvertures 7 sont taillées) et il passe enfin par le reste du tube 2 muni de sa structure 12 (qui d'ailleurs contribue également à la diminution de la résistance locale ohmique du tube et par là même à la diminution de la dissipation de la chaleur de Joule). Notons que, pour tous les métaux et les semi-conducteurs, matériaux préférés pour les tubes 1 et 2, on observe généralement une augmentation de leur résistivité avec une augmentation de la température. Ainsi, une forte augmentation de la température à l'endroit où sont taillées les ouvertures 7 a pour effet d'augmenter localement la résistance du tube 2, ce qui en conséquence facilite encore plus cette dissipation locale de chaleur qui nous intéresse tellement pour initier et ensuite entretenir le reformage oxydant de la MHC.

C. Enfin, regardons notre triple échangeur par rapport au cheminement du fluide des produits sortants. Ces produits sont principalement formés à l'endroit le plus chaud du réacteur, à savoir dans le corps 8 inséré à proximité des ouvertures 7. Cet endroit du reformeur est le plus chaud, non seulement à cause d'une dissipation maximale de l'énergie électrique mais aussi à cause de deux autres apports de chaleur :

- par les réactifs entrants qui se réchauffent progressivement dans l'espace 6 (cet échange étant décrit dans le point A),
- par la réaction d'un reformage oxydant globalement exothermique.

Grâce à ces trois apports de chaleur indépendants, le corps 8 (rappelons qu'il s'agit d'un corps inerte, très poreux ou sous forme de granules minéraux) atteint une température suffisamment élevée pour que la vitesse de conversion (une fonction exponentielle de la

température !) soit en adéquation avec les autres paramètres du système réactionnel, plus particulièrement avec les débits massiques de la matière à réformer et le volume occupé par l'insert (corps) 8. A la suite du reformage, nous obtenons de l'hydrogène, du monoxyde et du dioxyde de carbone, de la MHC, principalement plus légère que celle qui entre, ainsi que de la vapeur d'eau et du gaz carbonique. Ces produits sont éventuellement dilués dans l'azote introduit dans le reformeur avec l'oxydant (l'air atmosphérique, l'air enrichi en oxygène ou l'oxygène concentré). Dans ce mélange de produits sortants, nous pouvons également conserver, pour des applications spécifiques, une certaine quantité de charge initiale non convertie. Une fois que les produits générés dans le corps 8 quittent cette zone réactionnelle, notre échangeur interne les refroidit dans le tube 2, cette action s'effectuant entre le point de sortie des produits du corps 8 et l'orifice de sortie 9 du reformeur. Ce refroidissement s'effectue grâce au transfert intensif de chaleur entre le fluide entrant (et ceci tout au long de l'espace 6) et la paroi du tube 2 dont la surface d'échange thermique est augmentée des deux côtés par la structure 12 déjà évoquée.

Soulignons encore que le transfert de la chaleur de Joule dissipée dans le matériau du tube 2 (principalement à l'endroit où sont taillées les ouvertures 7) vers le fluide des réactifs entrants s'effectue par l'intermédiaire d'une surface d'échange composée des parois internes et externes de ce tube 2 à proximité de ces ouvertures 7. Le tube 2 assure donc simultanément trois fonctions : celle de guide hydraulique pour le fluide chimique, celle de résistance électrique et celle de surface d'échange. L'énergie fournie par des moyens électriques de chauffage ohmique du tube est dissipée à une distance ne dépassant pas quelques centimètres, moins de 5 cm de préférence, par rapport à l'axe du fluide chimique ; les molécules à préchauffer et à convertir sont donc relativement proches par rapport à la source d'énergie. Cet échange d'énergie se passe très efficacement, également du fait des turbulences engendrées dans le fluide chimique parcourant rapidement les deux tubes, plus particulièrement des deux côtés de la structure 12.

Quant au tube 1, il assure principalement la fonction de guide hydraulique pour le fluide réactif entrant et se réchauffant progressivement dans l'espace 6. Mais deux autres fonctions du tube 1 ne sont pas à négliger :

- C'est un container avec une paroi plutôt froide capable de résister si nécessaire à des pressions élevées pour des reformages spécifiques. Le diamètre extérieur de ce container ne dépasse pas 15 cm, ce qui contribue également à sa bonne tenue à une pression élevée. Ainsi le tube 2, beaucoup plus chaud que le tube 1, surtout près des ouvertures 7, n'a plus besoin d'être dimensionné pour supporter des hautes pressions (car des deux côtés du tube 2 la pression est à peu près égale). Ajoutons à cette occasion que l'autre extrémité du tube 2 (près de la sortie 9 et de la borne 10), là où ce tube 2 devrait éventuellement être confronté au problème de la résistance à la pression, ce tube est déjà refroidi suite à un échange intensif de chaleur avec le fluide des réactifs entrants.
- C'est un conducteur électrique qui transporte facilement le courant électrique dans une zone plus difficile à atteindre autrement à cause de sa température plus élevée (région de

la jonction 3). Ajoutons à cette occasion qu'un autre contact électrique est également froid : c'est l'extrémité du tube 2 (près de la sortie 9 et de la borne 10), là où ce tube 2 est déjà refroidi suite à un échange intensif de chaleur.

5 Le concept "quasi adiabatique" de notre réacteur exige encore que l'on ne perde pas trop de chaleur vers l'extérieur. C'est donc par ce souci de conservation de chaleur que nous ajoutons autour de notre réacteur une couche d'isolant thermique 13.

10 Sur la Figure 1 est encore représenté un capteur 14 (par exemple un thermocouple) sensible à la température et placé dans l'endroit le plus chaud du réacteur, à savoir dans le corps 8. Ce capteur a de multiples fonctions :

- 15 • Il contrôle la température du corps 8 lors du démarrage du reformeur, quand nous envoyons un courant électrique fort de préchauffage afin d'atteindre le plus rapidement possible la température de démarrage de l'oxydation préalable quasi totale de la MHC à proximité des ouvertures 7. Dans le cas du méthane, cette oxydation est illustrée par la réaction (2).
- 20 • Il contrôle la température du corps 8 lors de la phase de préchauffage électrochimique du reformeur quand nous envoyons un courant électrique de chauffage, plus faible que précédemment et que nous entretenons la réaction fortement exothermique, du type de la réaction (2), afin d'atteindre le plus rapidement possible la température à laquelle démarre l'oxydation et la pyrolyse partielles de la MHC qui se passent principalement dans l'insert 8. Dans le cas du méthane, cette oxydation est illustrée par la réaction (1) ou (1a).
- 25 • Il contrôle la température du corps 8 lors de la phase de stabilisation thermique du reformeur QA, quand nous ajustons le courant électrique à sa valeur d'assistance à l'oxydation partielle. En effet, ce capteur 14 nous indique également l'état thermique du reformeur lorsque sa partie "échangeur interne" commence à travailler en ramenant vers le corps 8 les réactifs devenant de plus en plus préchauffés dans l'espace 6.
- 30 • Il contrôle la température du corps 8 lors du régime final de l'oxydation partielle accompagnée éventuellement d'un craquage partiel de la MHC. C'est dans ce régime ci que nous obtenons les produits souhaités en fonction des paramètres opérationnels du reformeur QA dont la température du corps 8 est l'un des paramètres le plus important. Par exemple, pour un reformeur donné et pour un débit, une pression et une composition des réactifs constants, le paramètre opérationnel encore libre à moduler est le courant électrique injecté dans le système. Un changement de ce courant va provoquer
- 35 immédiatement un changement de la température du corps 8, et par là même de ses propriétés de contact déjà évoquées. La température qu'affiche le capteur 14 devient alors facilement une information sur la composition des produits obtenus.
- 40 • Il permet un contrôle automatique du reformeur en faisant partie du circuit de régulation du reformage. Le capteur 14 placé à proximité des ouvertures 7 indique également la marge de sécurité restante avant que le tube 2 et/ou le corps 8 ne soient éventuellement

endommagés par un courant électrique excessif ou par un trop important dégagement de la chaleur d'oxydation. Ainsi, le capteur 14 peut être un composant important d'un système de régulation sécuritaire du courant électrique et/ou du flux d'oxydant du reformeur QA.

- Il contrôle enfin la mise en état de veille du reformeur. Cet état est obtenu par la réaction d'oxydation totale d'un flux très réduit de MHC. Cette oxydation, en principe sans assistance électrique, permet de maintenir tout le reformeur QA "à chaud", prêt donc à reprendre le reformage dans un délai très court. Cette aptitude est surtout nécessaire pour certaines applications demandant une dynamique de 0 à 100 % de production du syngaz, de gaz carburants ou d'un liquide hydrocarboné plus léger que la MHC initiale. Ce type d'applications concerne particulièrement les Piles à Combustibles (PAC) installées sur les unités mobiles. Le capteur 14 est dans ce cas un élément important du circuit de régulation pour entretenir une température optimale du reformeur QA en état de veille. Ainsi, le capteur 14 peut être également un composant important d'un système de régulation sécuritaire des flux de MHC et d'oxydant entrant dans le reformeur en état de veille.

La Figure 2 présente, de façon schématique, une autre variante du reformeur selon l'invention. Le réacteur est similaire à celui présenté auparavant et les repères sur la Figure 2 ont les mêmes significations que ceux reportés sur la Figure 1. La seule différence réside dans la façon d'injecter l'énergie électrique qui s'effectue ici par l'intermédiaire d'une cartouche électrique chauffante 15 placée dans l'endroit précédemment réservé au capteur de température 14.

Nous avons donc un tube 1 dans lequel est logé, d'une façon axiale, un autre tube 2. Les deux tubes sont liés d'une manière étanche l'un à l'autre à l'endroit 3, mais cette fois nous n'avons plus d'impératif de jonction galvanique. Nous n'avons pas besoin d'isolant électrique 4 non plus, ce qui permet alors aux deux tubes d'être étanchement soudés, ou alors, par exemple, vissés l'un dans l'autre par l'intermédiaire d'une pièce, par exemple métallique, à l'endroit 4a. Le cheminement des réactifs convertis en produits sera le même à part qu'ici les ouvertures 7 n'ont qu'un rôle limité qui consiste à créer le passage entre l'espace 6 de l'échangeur précédemment décrit et l'espace post-réactionnel situé en aval du corps 8. La Figure 2 montre seulement deux fentes 7 (qui peuvent être remplacées par des multiples trous d'une forme quelconque comme nous l'avons déjà mentionné pour la solution précédente présentée sur la Figure 1).

Les tubes 1 et 2 ne font plus partie d'un circuit électrique car le chauffage ohmique est assuré, pour cette version du réacteur, par la cartouche chauffante 15 alimentée par une quelconque source électrique à tension ou courant réglable par des moyens appropriés. Par exemple, on peut y introduire une bougie de préchauffage pour les moteurs Diesel. La cartouche peut aussi être démunie de protection extérieure ; par exemple un filament chauffant, ou un élément résistif tel qu'un cylindre en carbure de silicium, peut être directement noyé dans la masse du corps 8.

Dans son principe, cette version du reformeur QA se présente, comme précédemment, comme un triple échangeur entre l'électricité, le fluide entrant et le fluide sortant. Cette fois :

- 5 AA. Vu du côté du fluide entrant, cet échangeur est composé du tube 1 dans lequel le fluide se préchauffe au niveau de l'espace 6 entre les parois des deux tubes 1 et 2 jusqu'à la température de début de l'oxydation qui devrait se dérouler à proximité des ouvertures 7. Ce préchauffage s'effectue uniquement grâce au transfert de chaleur entre le fluide entrant et le fluide sortant, ce transfert se faisant à travers la paroi du tube 2 dans sa partie hors ouvertures 7, ce transfert étant en plus renforcé par la présence de la structure 12.
- 10 BB. Vu du côté du fluide d'électrons, cet échangeur est composé uniquement de la cartouche 15 chauffée plus au moins fortement grâce à l'effet Joule, sachant que la température maximale de la cartouche (ou de son élément résistif ohmique) est toujours inférieure à la température de fusion ou de destruction de l'élément chauffant et/ou de l'enveloppe dans laquelle cet élément est
- 15 éventuellement placé.
- CC. Enfin, par rapport au fluide des produits sortants, formés principalement dans l'endroit le plus chaud du réacteur (se trouvant dans le corps 8 inséré à proximité des ouvertures 7), notre échangeur se charge de le refroidir durant son passage dans le tube 2 entre la sortie du corps 8
- 20 et l'orifice de sortie 9 du reformeur. Comme auparavant, ce refroidissement est effectué grâce au transfert intensif de chaleur entre le fluide entrant (et ceci tout au long de l'espace 6) et la paroi du tube 2, dont la surface d'échange thermique est augmentée des deux côtés par la structure 12.

25 Cette fois, la chaleur de Joule dissipée dans la cartouche 15 sert tout d'abord à porter cette cartouche ainsi que le corps 8 avoisinant à la température d'allumage de l'oxydation totale de la MHC, cette oxydation livrant une chaleur de combustion servant à réchauffer tout le reformeur pour atteindre les conditions où on peut engendrer l'oxydation partielle. Une fois cette oxydation partielle démarrée et le régime souhaité devenu stationnaire, la dissipation de la chaleur dans la cartouche 15 peut être réduite à un niveau d'assistance.

30 Ainsi le tube 2 assure seulement les fonctions de guide hydraulique pour le fluide de réactifs et de surface d'échange thermique à l'endroit où est placée la structure 12. Cet échange de chaleur se passe très efficacement suite aux turbulences engendrées dans le fluide chimique et le fluide sortant lors de leur rapide parcours dans les deux tubes 1 et 2.

35 Le tube 1 assure principalement la fonction de guide hydraulique pour le fluide réactif entrant qui se réchauffe progressivement dans l'espace 6. Comme déjà mentionné auparavant, le tube 1 est également un container avec une paroi relativement froide capable de résister si nécessaire aux pressions élevées pour des reformages spécifiques.

40

Pour plus de clarté, la Figure 2 ne présente pas de capteur pour sonder la température dans le corps 8. Cependant, un tel capteur devrait être placé dans le corps 8 pour les raisons déjà évoquées. Une information concernant la température à cet endroit peut être également déduite à partir de la variation de la résistance ohmique de l'élément chauffant de la cartouche 15, qui peut être mesurée par exemple lorsqu'on coupe périodiquement le courant électrique alimentant cette cartouche.

Un simple reformeur, tel que représenté schématiquement sur la Figure 1 ou sur la Figure 2, peut être suffisant pour une application demandant un débit réduit de produits de reformage, comme par exemple une microturbine ou une petite PAC. Pour augmenter la productivité d'un tel reformeur, il faudrait augmenter les diamètres des tubes 1 et 2, solution plus appropriée pour la structure de la Figure 2. Dans ce cas, nous plaçons une multitude de cartouches chauffantes 15 afin de distribuer efficacement la chaleur à dissiper dans le corps 8, chaleur servant dans un premier temps à préchauffer les réactifs jusqu'à la température de début d'oxydation et dans un second temps à entretenir une température propice aux procédés d'oxydation et de pyrolyse partielles souhaités. Le tube 2 peut alors avoir un diamètre jusqu'à 0,2 m. Dans ce cas, on a suffisamment de place au fond du tube 2 pour y insérer quelques capteurs de température pour le contrôle du reformage QA. Vu le peu de fonctions remplies par le tube 1 (guide et enceinte hydraulique ainsi qu'enveloppe pour l'échangeur thermique interne) et vu sa température de travail plutôt modérée, on peut envisager de construire des reformeurs pouvant être facilement pressurisés et ayant un diamètre extérieur du tube 1 allant jusqu'à 0,25 m.

Une solution "hybride" est encore envisagée, où le tube 2 assure l'apport de la chaleur à proximité des ouvertures 7, tandis que les multiples cartouches 15 fournissent la chaleur additionnelle de démarrage et d'assistance au reformage dans les endroits qui sont plus proches du centre du corps 8. Avec cette solution, on a également suffisamment de place pour insérer quelques capteurs de température.

Quant à la hauteur du reformeur, nous nous imposons une seule exigence, celle de disposer d'une surface d'échange thermique entre les tubes 1 et 2 suffisante pour transférer une grosse partie de la chaleur sensible des produits sortants chauds aux réactifs entrants généralement froids. Cette hauteur est cependant limitée à quelques mètres, préférentiellement à 3 m, ceci pour rendre le reformeur d'une taille facile à manier.

Pour les grands débits de produits d'oxydation et de pyrolyse partielle de la MHC, nous plaçons plusieurs reformeurs QA individuels (tels que présentés sur les Figures 1 ou 2 ou encore à multiples cartouches ou ceux "hybrides") dans une structure présentée schématiquement sur la Figure 3. Nous y marquons les mêmes repères déjà utilisés pour les Figures 1 et 2. Ainsi, sur la Figure 3 et à titre d'exemple, plusieurs reformeurs de la Figure 1 sont noyés, en batterie, dans un

bloc d'un bon isolant thermique 13a ayant une forme quelconque (un parallélépipède, un cylindre, etc.). Cette solution permet de mieux sauvegarder la chaleur qui s'échappe un peu d'un reformeur individuel. Préférentiellement, chaque reformeur individuel est contrôlé individuellement afin de travailler dans les conditions optimales de reformage. Pour ceci, chaque reformeur individuel peut
5 être équipé d'un capteur de température 14.

Une fois assemblés côte à côte, ces reformeurs QA peuvent profiter d'un système d'alimentation électrique ayant une borne commune, par exemple celle marquée 11, tandis que les bornes 10 restent spécifiques à chaque reformeur individuel, comme ceci est indiqué sur la
10 Figure 3. En ajoutant donc des capteurs 14 pour chaque reformeur individuel, nous pouvons ainsi contrôler (par exemple automatiquement) la puissance électrique à fournir pour que chaque reformeur individuel soit dans un état optimal par rapport à la conversion souhaitée.

Enfin, l'alimentation en réactifs et la récupération de produits deviennent également
15 simples pour un tel bloc de reformeurs. Les circuits de fluides entrants 5 et sortants 9 se trouvent dans une extrémité froide de l'assemblage des reformeurs tubulaires individuels. Ils sont constitués par des collecteurs d'entrée ainsi que par des collecteurs de sortie reliés respectivement à des tubulures d'entrée et de sortie. Des vannes d'isolation et de régulation peuvent être associées à chacune des entrées individuelles 5. De même, des vannes d'isolation
20 sont associées à chacune des sorties 9 individuelles. Les deux systèmes de vannes permettent, si besoin est, d'isoler individuellement le circuit des fluides entrants et sortants pour chacun des reformeurs tubulaires.

Description de quelques procédés réalisés dans le nouveau reformeur quasi adiabatique 25 Conversion de la matière hydrocarbonée lourde

Nous proposons ci-dessous de mener une conversion partielle ou totale d'un pétrole brut lourd, d'un résidu lourd de raffinage ou de toute huile ou tout bitume lourd d'origine pétrolière ou d'une autre origine, pour produire un liquide hydrocarboné plus léger accompagné d'un gaz
30 contenant principalement des hydrocarbures volatils, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, ceci en ajoutant de l'oxygène pur ou dilué à une telle charge lourde, le mélange étant traité dans notre réacteur quasi adiabatique QA.

Il est bien connu que tous les procédés de raffinage laissent des résidus très lourds,
35 même solides, qui ne trouvent que peu de débouchés. Il est aussi bien connu qu'une très large part des ressources énergétiques fossiles de notre planète se présente sous forme de pétroles bruts ayant une très forte densité et une très forte viscosité, ce qui les rend difficiles à transporter tels quels par les pipelines, surtout à travers les zones climatiques froides. Ces produits contiennent, dans la plupart des cas, des asphaltènes, des métaux, des sédiments, du soufre, du
40 chlore, de l'azote, des sels, etc. qui sont tous des poisons pour les catalyseurs utilisés dans les

raffineries. De plus, lors des conversions thermiques classiques, il est impossible d'éviter les dépôts de ces composants et surtout ceux du coke qui apparaissent sur les catalyseurs ainsi que sur toutes les surfaces en contact avec les réactifs et les produits. Enfin, il y a la perspective d'une énergétique basée sur les ressources renouvelables, comme la biomasse ou les déchets liquides ou solides "organiques" de civilisation ; cependant ces matières laissent, lors des gazéifications ou pyrolyses, des huiles et goudrons lourds (souvent chargés de produits dangereux). Une conversion innovante et valorisante de ces matières est donc primordiale, surtout sachant que les Pétroliers refusent généralement d'accepter de telles charges dans leurs installations de raffinage.

On connaît le procédé "Fluid Catalytic Cracking" (FCC) qui essaie de s'accommoder des dépôts nuisibles de carbone en les brûlant dans un régénérateur, mais ceci exige la circulation complexe d'un catalyseur entre le réacteur et le régénérateur. De plus, la circulation du catalyseur crée des problèmes d'érosion tant du réacteur FCC que du catalyseur. Par suite des contraintes et des compromis, ce type d'unité ne peut traiter que des "distillats sous vide" (DSV) en générant des "Résidus Sous Vide" (RSV) comme déchet ultime. D'ailleurs du point de vue chimique, le FCC ne fait que réarranger la distribution du carbone et de l'hydrogène dans les molécules : on prélève de l'hydrogène dans les molécules "lourdes" à fort poids moléculaire pour créer des molécules plus légères, mais il s'ensuit que les coupes ultimes lourdes sont tellement pauvres en hydrogène qu'elles ne peuvent plus être recyclées. La conservation ou la restitution, au cours d'une conversion, d'un bon rapport atomique H/C dans les produits sortants est donc capitale.

Le procédé "Hydrocraquage" vise justement à améliorer ce rapport H/C en rajoutant de l'hydrogène à la charge. Mais ce procédé oblige à s'équiper d'une unité de production d'H₂ qui est forte consommatrice d'énergie et d'hydrocarbures légers. De plus l'hydrogène ne devient réactif que sous des pressions supérieures à 10 MPa ; ceci impose de très fortes épaisseurs dans toutes les installations. La conjonction de la présence d'hydrogène à des températures de l'ordre de 450°C et de la haute pression pose des problèmes de sécurité.

Dans les années 1992 -1995, nous avons effectué à Orléans une étude expérimentale sur des procédés à base de plasma pour la conversion profonde de résidus pétroliers. Lors de cette étude nous avons essayé de créer de l'hydrogène "naissant" H^{*} ou H₂^{*} à partir d'hydrogène gazeux, ceci dans un réacteur à plasma basé sur les décharges électriques glissantes "GlidArc", dans le but d'incorporer un tel hydrogène actif dans des molécules hydrocarbonées modèles, pauvres en hydrogène. Dans nos rapports pour le "Fond de Soutien aux Hydrocarbures" français (octobre 1993 et novembre 1995) nous avons cependant démontré que la création dudit hydrogène naissant demande une très grande énergie qui est ensuite restituée au moment de la réaction finale où elle fait éclater les molécules d'hydrocarbures concernées allant jusqu'à libérer les atomes de carbone. Au lieu d'incorporer de l'hydrogène dans la charge lourde de départ pour modifier la structure des molécules, nous avons détruit cette structure et créé des gaz insaturés

et de la suie ! Des recherches allemandes publiées en 1983 sur l'utilisation d'hydrogène surchauffé à 1100 - 1200°C sous 4 MPa avec des temps de séjour de 60 s pour hydro-pyrolyser des résidus de pétrole et des huiles lourdes, mentionnent déjà des produits similaires : du gaz et du coke.

5

Il est aussi connu que par une voie purement thermique, à l'aide d'un "Viscoréducteur" ("Visbreaker"), on peut modifier un peu la structure des molécules qui composent le RSV, ceci pour diminuer la viscosité de ces résidus. Cependant, il reste un résidu ultime de viscoréducteur, qui à son tour ne peut être utilisable comme fuel industriel lourd qu'à condition d'être additionné de produits légers pour avoir une viscosité appropriée.

10

On connaît aussi les "Cokers" qui traitent les résidus lourds hydrocarbonés pour délivrer des HC liquides mais en rejetant du carbone solide. On connaît aussi les tentatives d'amélioration faites avec le "Flexicoker" qui consiste en fait à gazéifier le coke produit dans les Cokers. Cette gazéification demande cependant une installation aussi importante que la cokéfaction utile.

15

On connaît encore la tentative d'hydroconversion des RSV connue sous le nom de "Hycon Process". Ce procédé plante un peu d'hydrogène dans les molécules hydrocarbonées lourdes. Cependant, une large part des molécules ainsi converties doivent à leur tour passer au FCC, avec tous les inconvénients et leurs conséquences qui ont déjà été mentionnés auparavant.

20

Il y a encore d'autres procédés basés sur l'utilisation de l'eau ou de la vapeur d'eau, comme l'"Aquaconversion Process" (annoncé en 1997) qui nécessite un catalyseur... ce qui pose les problèmes connus. Certains Pétroliers revendiquent encore la préparation d'une suspension appelée "Aquazole" contenant 10 à 20 % d'eau et qui est stable pendant un mois...

25

Le procédé de Pierre Jorgensen (FR9812983) propose également d'utiliser les molécules H₂O (ou optionnellement CO₂, CO accompagné de N₂, H₂ et/ou H₂S) comme agent principal d'une conversion profonde. Dans ce procédé, la molécule H₂O porte à la fois un quantum d'énergie et une matière chimique pour tout d'abord casser les molécules lourdes hydrocarbonées et pour ensuite cicatrizer les fragments issus des brisures. Cette conversion endothermique (appelée CPJ) propose de surchauffer la vapeur d'eau jusqu'à 600 à 800°C pour ensuite la mélanger brusquement à une charge lourde, également préchauffée jusqu'à sa limite de décomposition. Les deux flux se rejoignent dans un injecteur spécial où la charge lourde finement pulvérisée se mélange avec la vapeur d'eau surchauffée, activant ainsi les réactions de conversion qui se stabilisent ensuite dans un réacteur pressurisé. Le procédé CPJ se passe sans présence d'oxygène élémentaire et sans production notable de gaz considérés comme parasites. Cependant, des gaz sont quand même produits sur place mais hors du réacteur CPJ car la charge lourde et la vapeur d'eau nécessitent d'être fortement préchauffées dans un four thermique extérieur, consommant des hydrocarbures et de l'oxygène !

30

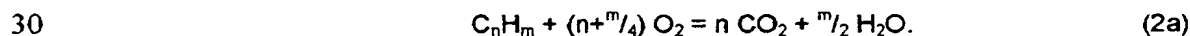
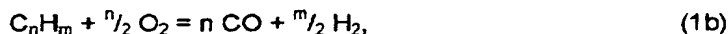
35

40

La revue que nous venons de présenter permet de mieux comprendre l'étendue, l'originalité et les apports de notre procédé inventif de conversion partielle oxydante et pyrolytique d'une matière hydrocarbonée (MHC), réalisé dans le reformeur QA précédemment décrit. Ce
 5 procédé est caractérisé par les divers points énumérés ci-dessous, qui peuvent être pris séparément ou en combinaison, cette liste non limitative étant donnée à titre indicatif.

1. Les charges de MHC sont prises telles qu'elles se présentent. Dans une raffinerie, notre procédé, que nous appellerons MAC, peut admettre indifféremment du pétrole brut, du résidu
 10 atmosphérique, du DSV, du RSV ou d'autres produits. Sur un champ pétrolier ou sur un lieu d'extraction de sables ou schistes bitumineux, il prend directement le brut lourd sortant des puits ou obtenu lors des procédés d'extraction. Le procédé MAC est par exemple particulièrement bien adapté pour des petits sites d'exploitation des bitumes, sites ne pouvant être autrement exploités à cause de leur incompatibilité avec les procédés classiques de conditionnement préalable au
 15 pompage de telles ressources pétrolières extra lourdes, qui sont adaptés aux gros tonnages. Le procédé peut également prendre comme charge des mélanges de produits hydrocarbonés et d'eau tels que l'"Aquazole" ou l'"Orimulsion". Le procédé MAC peut aussi convertir des charges liquides ou semi-liquides provenant des cokeries, des collectes d'huiles usagées (lubrification, transformateurs), de la gazéification de la biomasse ou des graisses végétales ou résiduelles
 20 provenant de l'industrie alimentaire, des stations d'épuration d'eau usée, etc. Les charges soufrees ne sont pas gênantes si on prend des précautions contre la corrosion éventuelle du reformeur QA. N'utilisant pas de catalyseurs, nous ne risquons point de les empoisonner !

2. La charge est traitée dans le reformeur QA avec des gaz contenant au moins 10 % vol.
 25 d'oxygène élémentaire. C'est bien l'oxygène élémentaire qui déclenche le dégagement de chaleur au sein de la charge à convertir. Cette chaleur provient d'une oxydation partielle et en partie d'une oxydation totale de la charge hydrocarbonée comme ceci est illustré respectivement par les réactions typiques suivantes :



La chaleur de Joule apportée directement dans le milieu réactionnel du procédé représente un autre apport énergétique indispensable, mais que nous ajoutons dans des proportions aussi basses que possible. Nous n'employons pas d'autres vecteurs énergétiques. Suite à une
 35 suroxydation quasi ponctuelle de la charge en H_2O , CO et CO_2 , nous produisons *in situ* des agents actifs "naissants" comme H_2O^* , OH , H_2^* , CO^* , CO_2^* (l'étoile * signifie un état excité) qui entrent immédiatement en réaction avec les fragments moléculaires issus de la brisure thermique de la charge. Il faut souligner que nous ne consommons pas d'hydrogène élémentaire venant de l'extérieur ; celui-ci est au contraire produit dans le procédé et est immédiatement prêt à réagir, sous forme d'hydrogène "naissant", avec des chaînes brisées de la matière hydrocarbonée
 40 partiellement pyrolysée. La mise en contact d' O_2 avec la charge est relativement courte ; elle dure

moins de 1 s. Le temps de séjour des agents actifs produits lors du procédé est aussi très court, moins de 1 s.

3. Le gaz oxydant entrant peut être éventuellement préchauffé jusqu'à 600°C dans un four classique ou dans un échangeur de chaleur se trouvant hors du reformeur QA si l'on dispose d'une source de chaleur à valoriser. Sinon, l'oxydant peut entrer dans le reformeur à la température ambiante.
4. La charge peut être également préchauffée dans un four conventionnel ou par un train d'échangeurs classiques, ceci pour valoriser soit la chaleur sensible soit les produits secondaires pouvant être disponibles sur un site de conversion. Ce préchauffage devient indispensable pour les charges HC lourdes, quasi solides ou impossibles à pomper. Nous limitons la température de préchauffage à un niveau ne dépassant pas 550°C pour ne pas provoquer une pyrolyse massive de la MHC avant son entrée dans le reformeur QA.
5. Le mélange de la charge lourde et du gaz contenant l'oxygène élémentaire est introduit dans le reformeur QA sans aucun injecteur, vaporisateur ou pulvérisateur ; il suffit d'un simple tube d'introduction, par exemple "en T".
6. Le procédé MAC est conduit sous une pression supérieure à la pression atmosphérique mais ne dépassant préférentiellement pas 4 MPa. Les produits liquides (accompagnés des gaz et des vapeurs) sortant du reformeur QA peuvent présenter encore une certaine instabilité chimique à la suite des réactions violentes qui se sont déroulées dans le reformeur. Ils peuvent alors être repris par des procédés de stabilisation plus ou moins classiques. Par exemple, les produits quittant le reformeur QA sont refroidis jusqu'à 200 - 220°C seulement, sous une pression proche de celle qui règne dans le reformeur, puis ils entrent immédiatement dans une unité séparée. Cela permet, dans un volume secondaire, de mettre en réactions certains gaz et vapeurs avec les HC liquides insaturés. Il s'agit principalement des réactions entre CO, H₂, H₂O_(vap), CO₂, C₂H₂, C₂H₄, etc. et la MHC insaturée restante retenue dans ce volume, celui-ci pouvant être appelé "maturateur". Au bout d'un certain temps (dépendant de la capacité du maturateur et autres exigences), les produits finaux sont ramenés aux conditions ambiantes de température et de pression.
7. Après ce refroidissement et cette décompression, les produits sont départagés par une suite de dispositifs permettant la séparation des phases liquide et gazeuse à des températures convenablement choisies en fonction des caractéristiques physiques des produits. Le gaz sortant est alors composé principalement de CO, de CO₂, de H₂, de vapeur d'eau et d'hydrocarbures saturés et insaturés limités à 5 carbones. Une certaine quantité de vapeurs d'aldéhydes et d'alcools peut aussi y être présente, si la séparation entre les phases gazeuse et liquide (eau + huile) n'est pas efficace.

8. Généralement, les liquides hydrocarbonés sortants se présentent sous forme d'une émulsion eau/MHC assez facile à casser, par exemple par une déshydratation extractive. Les gaz issus du procédé MAC peuvent servir de carburant pour des moteurs thermiques (par exemple pour les micro-turbines alimentant les sites pétroliers en énergie électrique et mécanique), de matière première pour la chimie des oléfines, de source de syngaz ou d'hydrogène, etc.
9. Une autre caractéristique de notre invention est de pouvoir contrôler facilement le taux de conversion des charges lourdes en produits liquides moins lourds. Pour certaines opérations, comme le transport de certains pétroles bruts par pipelines, il suffit en effet de diminuer seulement la viscosité de la charge, ceci pour éviter l'adjonction onéreuse de solvants (il faut en ajouter entre 20 et 40 % et ils ne sont pas facilement disponibles sur un champ pétrolier éloigné). Dans ce cas, le reformeur QA "à conversion limitée" (pouvant être encore appelé "viscoréducteur") sera placé directement sur un tel champ et en quelque sorte sera "suralimenté" par un flux relativement important de charge lourde entrante par rapport à la quantité d'oxygène élémentaire co-injecté. Les gaz issus inévitablement du procédé MAC pourront alors être valorisés sur place (par exemple comme carburant pour micro turbines ou certaines PAC), tandis que les liquides hydrocarbonés à viscosité réduite (séparés de l'eau ou même tels quels) deviendront compatibles avec un transport par pipeline.
10. En principe, le procédé MAC n'élimine pas les métaux et autres impuretés tels que soufre, azote, asphaltènes etc. pouvant être présents dans la charge lourde. Mais ces ingrédients ne restent pas dans le reformeur, car ils sont entraînés par les effluents sortants (qui sont surtout des liquides plus légers et en état d'ébullition), ce qui constitue un avantage pour notre procédé dans le cas de conversions partielles laissant une quantité suffisante de liquide hydrocarboné dans le flux sortant. Cependant, une quantité relativement importante de soufre, d'azote et de chlore est extraite de la MHC et transférée dans le gaz sortant sous forme d'H₂S, de mercaptans, de NH₃, d'amines légers et de HCl, pour ne nommer que les molécules principales. Si, lors d'un procédé MAC, on s'oriente vers une gazéification accrue de la charge, alors on peut observer une accumulation de dépôts minéraux et/ou carbonés sur le corps 8. Si le dépôt de carbone commence à obstruer le passage du flux, alors une courte opération de régénération du corps 8 doit être effectuée sur le réacteur chaud, ceci en coupant l'entrée de la charge mais en continuant toujours à envoyer le gaz oxydant. On assiste alors à la combustion progressive du dépôt accompagnée par une forte montée en température du corps 8 (qui ne risque rien à cause de ses propriétés réfractaires choisies dès le départ). Lors d'une conversion MAC de certaines charges lourdes contenant des métaux comme le vanadium, le nickel, l'aluminium, le fer, le sodium, etc., on observe néanmoins une légère accumulation de dépôts minéraux sur le corps 8. Cela n'est pas très gênant car le corps 8 n'a pas de fonctions catalytiques, qui sinon auraient pu être bloquées. Ceci étant dit, au bout d'un certain temps de fonctionnement, un tel dépôt peut bloquer le passage des fluides et alors une régénération mécanique du contenu du tube 2 bouché devient nécessaire. Ceci est relativement facile à faire après arrêt du fonctionnement d'un reformeur QA

individuel ou d'un certain nombre de reformeurs tubulaires faisant partie d'un reformeur multitubulaire (comme celui présenté sur la Figure 3). D'ailleurs, la quantité de matière retenue dans un reformeur QA est relativement modeste, ce qui facilite les démarrages et arrêts rapides de l'unité. On procède alors à un remplacement du corps 8 en utilisant l'ouverture 9 (cette partie
5 du tube 2 peut être démontable pour assurer cette fonction) et/ou en ouvrant la partie se trouvant en vis-à-vis du repère 9 du tube 2 (une telle ouverture n'est pas montrée sur les Figures, mais elle peut être incluse aisément dès la conception du reformeur QA).

Conversion des carburants liquides hydrocarbonés en gaz de synthèse

10

Nous proposons ci-dessous la conversion totale ou partielle en gaz de synthèse de carburants classiques tels qu'essence, gasoil, naphta, gaz liquéfié de pétrole (GPL), ou de carburants non-conventionnels tels que pétrole brut ou huile d'origine végétale, ou même de tout liquide contenant une matière hydrocarbonée (MHC) comme par exemple un alcool, ceci à l'aide
15 d'air atmosphérique éventuellement enrichi en oxygène, le mélange de carburant et d'oxydant réagissant dans notre réacteur quasi adiabatique QA précédemment décrit.

Le gaz de synthèse, mélange plus ou moins concentré d'H₂ et de CO, a de multiples applications dans plusieurs domaines. Depuis peu, ce mélange attire également beaucoup
20 l'attention car il est un combustible pour certains types de piles à combustion (PAC) : "Solid Oxide Fuel Cell" (SOFC) et/ou "Molten Carbonate Fuel Cell" (MCFC). Ces piles acceptent en tant que carburant aussi bien le monoxyde de carbone que l'hydrogène, tandis que d'autres PAC ne peuvent accepter que de l'hydrogène ultra pur.

La technologie des SOFC et MCFC semble être déjà opérationnelle et la commercialisation pourrait commencer si ce n'est que les générateurs de syngaz n'ont pas encore une taille adaptée à ces PAC de puissance moyenne. Par exemple on cherche des générateurs de syngaz pour alimenter des PAC dans une gamme de 5 kW ou de 50 kW, ces PAC
30 pouvant fournir de l'énergie électrique et en même temps chauffer une maison individuelle, un petit bateau, un bâtiment ou une unité industrielle. Une telle "cogénération distribuée" d'énergie électrique et de chaleur aura sans doute une place importante dans notre civilisation du futur. Mais un autre type plus commun de groupes électrogènes, basé sur le principe des machines thermiques (moteurs Diesel ou micro turbines), demandera aussi des carburants modernisés, par exemple dopés en syngaz, ce qui permettra d'augmenter les rendements thermodynamiques des
35 machines tout en diminuant en même temps les rejets de polluants.

On cherche également des générateurs de syngaz ou d'hydrogène pur pour alimenter des PAC qui remplaceront les accumulateurs classiques, par exemple à bord des voitures, camions ou petits bateaux de plus en plus gourmands en énergie électrique. On espère qu'un

jour ces moyens de transport pourront définitivement abandonner leurs moteurs thermiques en bénéficiant des PAC...

Il est de plus en plus clair qu'à moyen terme la plupart de ces générateurs de syngaz seront basés sur les combustibles fossiles en attendant peut être une situation idyllique où ces combustibles seront remplacés au profit des énergies renouvelables. Ceci concernera aussi bien le syngaz produit pour les piles à combustible que pour le dopage des carburants classiques utilisés pour les moteurs, turbines, turbomoteurs ou autres machines thermiques. Les hydrocarbures liquides d'origine fossile tels que l'essence et le carburant diesel ainsi que le propane et le butane liquéfiés sous une pression très modérée (GPL) ont déjà un réseau de distribution très large. Ce sont donc les charges idéales à reformer en syngaz pour une utilisation limitée fixe ou à bord d'un véhicule. L'utilisation des alcools et des huiles végétales, bien que moins largement distribués, doit aussi être envisagée. La conception d'un reformeur de MHC relativement petit sera donc déterminante pour permettre une utilisation répandue de la conversion de ces charges en syngaz.

Le syngaz dérivé de combustibles fossiles ou renouvelables est également un candidat pour la production massive ou ponctuelle d'hydrogène pur. Cette production est déjà très importante pour les applications telles que la chimie, pétrochimie, métallurgie ou propulsion spatiale. De nouvelles applications du type PAC vont demander aussi de grandes quantités d'hydrogène pur. Une fois H_2 extrait du syngaz initial, on peut convertir le CO restant en une quantité supplémentaire d' H_2 via le processus appelé "water shift" :



La technologie conventionnelle de reformage exige des catalyseurs et une charge très pure, exempte surtout de soufre. C'est pourquoi le reformage d'un carburant de type Diesel pose un problème très difficile à cause de sa teneur en soufre mais également à cause de ses longues chaînes moléculaires et de sa haute teneur en composés cycliques plus ardues à reformer. Les essences contiennent un peu moins de soufre mais le Benzène, le Toluène et le Xylène (BTX) s'y trouvent en grandes quantités. Il est bien connu que ces molécules cycliques sont la source principale des suies produites lors de reformages classiques.

Le reformeur quasi adiabatique QA précédemment décrit est une bonne solution pour la production de syngaz par Oxydation Partielle électriquement assistée de la totalité ou d'une partie seulement de la MHC, telle qu'essence, gasoil, jet fuel, naphta, GPL, pétrole brut, alcools, huiles végétales, huiles provenant de la pyrolyse ou de la gazéification de la biomasse ou des déchets, cette liste n'étant pas exhaustive. Par souci de simplicité et d'économie, l'oxydant devrait être l'air atmosphérique, éventuellement enrichi en oxygène.

Pour nos essais à l'échelle du laboratoire, nous avons pris comme charges plusieurs hydrocarbures liquides tels que le Cyclohexane, l'Heptane, le Toluène, l'essence sans plomb 95 et le gasoil ainsi que le propane liquéfié, l'huile de paraffine et l'alcool éthylique 95 ou 40 %. Pendant certains essais nous avons co-injecté de l'eau dans le reformeur, par un flux séparé ou sous forme d'émulsion avec un carburant, ou encore sous forme vapeur, sans parler de l'eau qui composait l'alcool 40 %.

Un reformeur QA à l'échelle du laboratoire a été construit, entièrement en acier inox, selon le schéma déjà présenté sur la Figure 1. Quelques dimensions sont données comme suit : le tube 1 a un diamètre extérieur de 22 mm et une longueur de 0,67 m, le tube 2 a un diamètre extérieur de 14 mm et une longueur de 0,78 m, les ouvertures 7 se présentent sous forme de 6 fentes. Un thermocouple du type K est utilisé comme capteur 14. Un transformateur abaisseur de tension (500 VA, 50 Hz, alimenté lui-même par un autre autotransformateur) est connecté aux bornes 10 et 11. L'extérieur du reformeur est isolé sur toute sa longueur par une couche épaisse d'un feutre réfractaire. Grâce à cette isolation thermique et à la possibilité de faire passer un fort courant électrique, à son niveau maximal, une température de 700°C dans le corps 8 est atteinte en moins d'une minute. De telles températures sont nécessaires pour commencer l'oxydation totale d'une charge hydrocarbonée selon la réaction (2a).

L'air provenant du compresseur rentre dans le reformeur par l'orifice 5. Il est à température ambiante (bien qu'il puisse être préchauffé jusqu'à 600°C dans un four ou un échangeur afin de valoriser une source de chaleur) et son flux est contrôlé par un débitmètre massique. La charge liquide qui est dosée par une pompe à engrenage rentre à la température ambiante par le même orifice 5. La possibilité de préchauffage concerne aussi cette charge liquide. Nous n'utilisons aucun injecteur, vaporisateur ou pulvérisateur.

La proportion massique entre la charge et l'air peut être ajustée précisément en fonction de leurs débits respectifs. Après avoir préchauffé le reformeur en faisant passer un courant électrique maximal, nous introduisons d'abord un mélange pauvre en MHC ceci pour réaliser une combustion quasi totale (2a) qui dégage au sein du reformeur une grande quantité de chaleur. Cette chaleur est rapidement redistribuée dans le reformeur qui ainsi commence à fonctionner selon le principe précédemment décrit du réacteur quasi adiabatique QA. En diminuant progressivement le courant électrique injecté et en augmentant le débit de la charge, nous nous approchons des conditions d'oxydation partielle décrites par la réaction (1b).

Pour atteindre l'état productif (et stationnaire) du reformeur, quelques paramètres clés du process doivent ensuite être contrôlés en fonction des diverses applications du reformeur, de sa taille et des détails de sa construction. Nous considérons les trois paramètres libres suivants :

i) Le débit massique de la MHC introduite qui détermine à la fois le débit de produits sortants souhaités et le flux de chaleur produit dans le reformeur.

5 ii) Le débit d'air (ou d'air enrichi) qui détermine la proportion entre la réaction (2a) et (1b). En effet nous introduisons un peu plus d'oxydant que nécessaire pour entretenir exclusivement la réaction (1b) très faiblement exothermique. Ce surplus engendre la réaction (2a) fortement exothermique. La quantité de chaleur totale dissipée dans le reformeur dépendra également de l'avancement des réactions de pyrolyse de certaines molécules primaires ou secondaires de la MHC, ces réactions étant plus ou moins avancées selon la nature de la MHC et la nature des
10 produits souhaités à la sortie 9 du reformeur. Par exemple, quand un flux maximal de gaz de synthèse est souhaité, nous veillerons à ce que toute présence de liquide ou solide (suie) soit évitée à la sortie ; ceci est possible pour des proportions dépassant le rapport atomique stoechiométrique O/C (pour un hydrocarbure ce rapport est égal à 1). Dans ce cas nous aurons aussi dans le gaz sortant une certaine quantité d'hydrocarbures légers, comme le méthane,
15 l'éthane et l'éthylène, issus de la décomposition partielle de la MHC. Ces molécules sont acceptables pour certaines applications mais non acceptables pour d'autres. En ajoutant un peu plus d'air (ou d'air enrichi) nous pouvons convertir ces molécules en syngaz... mais au risque de l'avancement en même temps de la réaction (2a) qui nous donnera les produits H_2O et CO_2 non souhaités. Si, par contre, nous voulons produire du syngaz pour une application spécifique où il
20 s'agit seulement de doper un carburant liquide par une quantité limitée de syngaz, alors nous veillerons à ce que le rapport O/C soit inférieur à 1. Dans ce cas, les molécules provenant d'un craquage partiel de la MHC ne seront pas gênantes. Bien au contraire elles participeront, à côté du syngaz, à l'augmentation des performances des moteurs et turbines à combustion interne auxquels notre reformeur QA sera associé en tant qu'appareil de précombustion ou encore de
25 reformage limité.

iii) L'intensité du courant électrique "I" passant par le reformeur détermine la puissance de l'assistance électrique au reformage. Cette intensité est en rapport direct avec les débits i) de MHC et ii) d'air. Ainsi pour un débit i) de MHC constant et pour une composition déterminée des
30 produits sortants, nous pouvons encore jouer sur la somme pondérée ($a \cdot I + b \cdot O$) de façon à augmenter I (courant) et diminuer O (quantité d'oxygène) pour préserver cette somme à un niveau constant compatible avec le flux i) et l'application souhaités (a et b étant des facteurs de pondération déterminés expérimentalement pour un reformeur et une application donnés).

35 Le procédé MAC a encore un autre paramètre de régulation clef : la température du corps 8. Son importance est démontrée dans les Tableaux 1 à 4, mais ce paramètre n'est cependant pas libre et dépend d'autres paramètres indiqués dans les points i), ii) et iii) sur lesquels nous préférons agir pour conduire notre procédé. Bien évidemment, la température indiquée par le capteur 14 est attentivement observée en continu et elle peut également
40 constituer le principal signal entrant dans la boucle de régulation automatique du procédé.

Enfin, c'est bien la composition chimique du syngaz qui est la réponse principale de la boucle de régulation déjà évoquée. Dans notre laboratoire, la composition du gaz sortant est déterminée en utilisant un micro chromatographe à deux canaux. Les liquides hydrocarbonés sont caractérisés en utilisant une distillation classique.

5

Le procédé MAC est conduit sous une pression dépassant la pression atmosphérique mais inférieure à 4 MPa. Une partie des produits de conversion est dirigée vers un brûleur de diffusion (donc sans une entrée d'air de pré-mélange). La présence et la nature de la flamme nous donnent une indication importante sur le déroulement du processus :

- 10
- Une flamme impossible à allumer signifie que nous avons une suroxydation trop avancée qui nous donne trop de H_2O et CO_2 .
 - Une flamme jaunâtre, jaune ou blanche signifie une sous-oxydation qui donne des produits de la pyrolyse partielle de la MHC.
 - Une flamme presque invisible ou totalement bleue signifie que les conditions sont
- 15 optimales pour la production du syngaz.

De longues séries d'essais ont été effectuées pour les MHC déjà évoquées. Dans la plupart des cas, nous avons visé des conditions opératoires qui nous donnaient un syngaz sans trace de suie (son absence étant confirmée par des filtres spéciaux installés à la sortie du

20 reformeur). Nous avons exploré les conditions opératoires (paramètres d'entrées, température au point 14, etc.) et obtenu les résultats qui sont résumés dans le Tableau 5.:

TABLEAU 5. Conditions opératoires et résultats obtenus lors du reformage des MHC dans le réacteur QA.

25

débit d'air	30 à 100 L(n)/min
débit de la MHC	9 à 25 mL/min
rapport atomique O/C	0,8 à 1,7
température	500 à 1080 °C
30 débit du gaz sortant	2 à 9 m ³ (n)/h
débit de H ₂ + CO sortant	0,6 à 3,5 m ³ (n)/h
enthalpie de combustion (valeur inférieure)	0,2 à 10 kWh/m ³ (n)
concentration dans le gaz sortant	
	CH ₄ 1 à 7 % vol.
	C ₂ H ₆ 0 à 5
35	C ₂ H ₄ 0 à 5
	CO ₂ 2 à 8
	CO 11 à 24
	H ₂ 6 à 24
	N ₂ 52 à 69
40	O ₂ 0 à 1

Nous n'avons eu aucun problème pour réformer complètement un composé aromatique tel que le Toluène, bien que ce composé cyclique puisse se décomposer facilement en une suie abondante. Nous n'avons pas non plus observé de suie dans le cas du reformage de gasoil et d'essence commerciaux contenant des BTX quand le rapport O/C était suffisant.

5

Un fait marquant a également été noté : lors du reformage d'un gasoil de mauvaise qualité, nous avons détecté du H_2S dans le gaz sortant. Cela indique que le procédé MAC est également capable de désulfurer la charge en détachant les atomes de soufre lié fortement aux atomes de carbone du carburant et en formant de l'hydrogène sulfuré qui peut facilement être absorbé, par exemple dans une cartouche de ZnO purifiant le syngaz produit. Nous en déduisons donc que notre procédé non catalytique permet de reformer des charges lourdement ensulfurées, telles que le pétrole brut. D'ailleurs, lors d'une série de tests, nous avons facilement et totalement converti une charge de paraffine quasi solide, ce qui indique qu'il n'y a pas de problèmes particuliers pour le reformage complet de charges à densité relativement élevée.

15

La description que nous venons de présenter permet de mieux comprendre l'étendue, l'originalité et les apports de notre procédé inventif MAC de conversion totale des carburants classiques non-conventionnels en syngaz. Ce procédé permet également de doper de tels carburants par le syngaz issu d'un reformage partiel de ces mêmes carburants. Le procédé prend l'air atmosphérique ou enrichi en oxygène comme oxydant non ou peu onéreux. Le mélange du carburant et de l'oxydant réagit dans notre réacteur quasi adiabatique QA.

20

Le procédé est caractérisé par les divers points énumérés ci-dessous qui peuvent être pris séparément ou en combinaison, cette liste non limitative étant donnée à titre indicatif. Elle ressemble à celle donnée dans la partie précédente sur la conversion de la matière hydrocarbonée lourde.

25

11. Divers carburants peuvent être convertis, pris tels qu'ils se présentent dans le commerce ou issus d'une valorisation de la biomasse ou des déchets. Ils peuvent contenir de l'eau. La présence de soufre dans ces carburants n'est pas gênante.

30

12. La charge est traitée dans le reformeur avec de l'air contenant au moins 20 % vol. d'oxygène élémentaire. L'oxygène enclenche le dégagement de chaleur au sein de la charge à reformer. Cette chaleur provient de l'oxydation partielle et en partie d'une oxydation totale du carburant selon les réactions (1b) et (2a). Un autre apport de chaleur, sous forme de chaleur de Joule, est également effectué directement dans le milieu réactionnel du procédé, dans des proportions aussi basses que possible. Suite à la suroxydation quasi ponctuelle de la charge, nous produisons *in situ* les agents actifs naissants qui entrent immédiatement en réaction avec les fragments moléculaires issus de la brisure thermique de la charge. Ces agents convertissent le carburant,

35

soit partiellement en carburant légèrement transformé et dopé par le syngaz, soit totalement en syngaz seul. Tout contact O_2 + charge est relativement court, il dure moins de 1 s.

- 5 13. Le gaz oxydant entrant peut être éventuellement préchauffé jusqu'à 600°C dans un four, ou bien dans un échangeur de chaleur se trouvant hors du reformeur QA si on dispose d'une source de chaleur à valoriser. Sinon, l'oxydant peut entrer dans le reformeur à la température ambiante.
- 10 14. Le carburant peut être également préchauffé dans un four ou un échangeur, ceci pour valoriser la chaleur sensible ou les produits secondaires pouvant être disponibles sur le site de conversion. Nous limitons la température de préchauffage à un niveau ne dépassant pas 550°C pour ne pas provoquer une pyrolyse massive du carburant avant qu'il n'entre dans le reformeur QA.
- 15 15. Le mélange du carburant et du gaz oxydant est introduit dans le reformeur QA sans aucun injecteur, vaporisateur ou pulvérisateur.
16. Le procédé MAC est conduit sous une pression dépassant la pression atmosphérique mais inférieure à 4 MPa.
- 20 17. Les produits sortants du reformeur QA sont refroidis et décompressés à des températures et pressions convenablement choisies en fonction des applications en aval, telles que les SOFC ou MCFC fonctionnant avec du syngaz purifié de traces de soufre ou telles que les moteurs thermiques fonctionnant avec un carburant amélioré obtenu par reformage partiel.
- 25 18. Une autre caractéristique de notre invention est de pouvoir adapter facilement la taille du reformeur au flux de syngaz requis pour doper suffisamment un moteur thermique donné. Le reformeur QA sera alors placé à proximité du moteur à alimenter.
- 30 19. Les carburants classiques ne contiennent pas, en principe, de métaux et autres impuretés pouvant encrasser les moteurs. En conséquence, notre reformeur QA ne nécessite aucun démontage, nettoyage ou remplacement du corps 8. Lors des conversions partielles, on peut cependant observer l'accumulation d'un dépôt carboné sur ce corps. Si le dépôt commence à obstruer le passage du flux, alors une courte opération de régénération du corps 8 doit être effectuée en coupant l'entrée du carburant tout en continuant à envoyer l'oxydant. On observe alors une combustion progressive et nettoyante du dépôt.
- 35 20. Le flux et la quantité de carburant retenus dans le reformeur QA, ainsi que le flux des produits à sa sortie, sont relativement modestes, ce qui facilite les démarrages et les arrêts rapides du reformeur. Cette propriété est également très importante du point de vue de la sécurité du reformage et de la toxicité des produits. De plus, ces produits sont soit consommés sur place
- 40 (dans les PAC ou moteurs) soit envoyés immédiatement vers d'autres unités d'utilisation du

syngaz. Malgré l'usage de trois ingrédients d'un mélange explosif (carburant plus air plus électricité), notre procédé MAC est sans danger. Ce type de danger est déjà maîtrisé depuis plus d'un siècle dans les moteurs Otto !

- 5 21. Le procédé MAC ne consomme au total qu'une très faible puissance électrique pour assister le reformage QA. Pour tout un cycle passant d'un reformeur froid à une productivité maximale, cette puissance ne dépasse pas 5 % de la puissance "chimique" du flux de carburant. La puissance électrique de l'assistance peut donc être facilement prélevée sur une PAC ou sur un moteur thermique auxquels le reformeur QA serait associé.
- 10 22. Les reformeurs QA sont compacts et se prêtent facilement à un changement d'échelle.
23. Nous ne produisons pas de suie si un rapport O/C suffisant est retenu pour le flux de carburant et d'air entrant. Par conséquent le rejet d'une faible quantité de H₂O et CO₂ comme
- 15 produits d'une suroxydation limitée est accepté comme compromis.
24. Aucune eau ou circuit de vapeur d'eau, ni aucun appareil de chauffage, etc. ne sont nécessaires. La mise en régime du reformeur commence avec de l'air comprimé (de n'importe quelle qualité) et un carburant ; cette opération de préchauffage ne dure au maximum que 5 min.
- 20 Le reformage commence immédiatement après ce préchauffage. Si le reformeur a été maintenu chaud par une assistance électrique ou par la combustion totale d'un flux limité de carburant, le temps de préchauffage est raccourci et le reformage peut commencer après approximativement 1 min.

25 Conversion des gaz naturels et des biogaz en gaz de synthèse

Nous proposons ci-dessous le reformage total ou partiel d'un gaz naturel (GN) ou d'un biogaz (BG) en gaz de synthèse, ceci à l'aide d'oxygène concentré, d'air atmosphérique enrichi en oxygène ou d'air ambiant. Ce reformage s'effectue dans notre réacteur quasi adiabatique QA

30 précédemment décrit.

Le gaz de synthèse, comme ceci a été décrit en détail auparavant, a de multiples applications dans plusieurs domaines. C'est un bon carburant pour les SOFC et MCFC décentralisés, capables de fournir à la fois de l'énergie électrique et de la chaleur pour les

35 besoins d'une maison individuelle, d'un bâtiment ou encore d'une plus grosse unité. Le syngaz peut également doper un GN ou un BG alimentant un moteur Diesel ainsi qu'une micro ou macro turbine, ceci pour augmenter leurs rendements thermodynamiques en diminuant, en même temps, les rejets en polluants.

Le syngaz dérivé d'un GN ou d'un BG est également un candidat idéal pour la production massive ou ponctuelle d'hydrogène, gaz qui trouve son application dans la chimie, pétrochimie, métallurgie, propulsion spatiale mais aussi dans les PAC basées sur la consommation d'hydrogène pur.

5

Les GN sont très largement distribués par pipelines qui, reliant même les continents, se déclinent ensuite en réseaux locaux très denses. Les BG représentent une large source d'énergie renouvelable disponible partout où se trouve de la biomasse ou des déchets organiques de notre civilisation. Il suffit d'un simple digesteur anaérobie, une technique vieille de plusieurs
10 millénaires, pour produire un BG contenant entre 40 et 60 % vol. de méthane, le reste étant principalement du gaz carbonique.

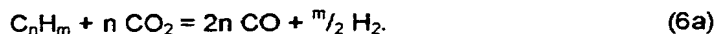
Le procédé suivant l'invention peut s'appliquer à tout hydrocarbure (HC) pur léger comme CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 ou C_4H_{10} ainsi qu'aux mélanges de ces HC additionnés éventuellement de CO_2
15 et autres gaz. Pour illustrer ci-dessous le procédé MAC, nous prenons comme exemples un GN riche en méthane et contenant également un peu d'éthane, de propane et de butanes, ainsi qu'un BG représenté par un mélange équimolaire de CH_4 et CO_2 .

En présence d'oxygène élémentaire quasi pur ou contenu dans des gaz tels que l'air ou
20 l'air enrichi en oxygène, nous convertissons le CH_4 (et d'autres HC légers) en syngaz pouvant contenir d'autres produits de valeur comme de l'éthylène C_2H_4 , de l'acétylène C_2H_2 , du propylène C_3H_6 et d'autres molécules insaturées issues du craquage partiel du GN, ceci sans utilisation de catalyseurs classiques.

25 Lors du reformage oxydant du BG, nous observons également qu'une certaine quantité de CO_2 se convertit selon la réaction :



sachant que d'autres hydrocarbures C_nH_m réagissent d'une façon similaire :



30

La production de gaz de synthèse à partir des HC légers est une étape assez bien connue et très importante, surtout pour une valorisation des gaz naturels et des biogaz. Une telle valorisation des immenses ressources de GN et des ressources potentielles de BG peut s'avérer être une voie beaucoup plus intéressante que la combustion de ces gaz. On trouve également
35 des situations où les GN sont relâchés dans l'atmosphère sans aucune récupération d'énergie ; ceci peut être illustré par les torchères de champs pétroliers qui brûlent un gaz dit "associé", ou par les émanations de biogaz. Toute émission d'un HC inutilement brûlé, et plus encore non brûlé, contribue lourdement à la pollution atmosphérique. Par contre, la conversion d'un gaz associé (ou de tout autre GN ou BG) en syngaz ouvre la voie pour l'étape suivante de
40 recombinaison par le procédé Fischer Tropsch (FT), au cours de laquelle les molécules H_2 et CO

contenues dans le syngaz sont transformées en carburants liquides synthétiques d'une pureté extrême.

5 Le procédé le plus utilisé actuellement pour produire le gaz de synthèse est le vapo-
reformage catalytique du GN, mais il nécessite d'utiliser des catalyseurs et ne peut être réalisé
économiquement que dans de grandes installations. Cette technologie classique utilise des fours
dans lesquels sont logés plusieurs centaines de tubes, très longs et fragiles, remplis d'un
catalyseur et chauffés extérieurement par un brûleur au GN. Ainsi, de grosses quantités de gaz
carbonique sont rejetées dans l'atmosphère par ces fours qui ont un mauvais rendement
10 thermique.

Un autre procédé utilisé est basé sur l'oxydation partielle du GN. Il est parfois réalisé
industriellement mais demande toujours un soin particulier pour éviter tout risque d'explosion du
réacteur POX d'un volume relativement gros, l'explosion pouvant se produire par exemple lors
15 d'un dépassement accidentel du rapport O_2/GN . Nous avons déjà souligné qu'une telle explosion
ne peut pas se produire dans notre relativement petit reformeur QA particulièrement bien adapté
pour de petites sources de GN ou BG mais aussi pour de plus grosses sources de ces gaz en
utilisant la structure multitubulaire telle que présentée sur la Figure 3.

20 Dans ce(ces) reformeur(s) QA, nous pouvons obtenir un gaz de synthèse ayant un
rapport molaire H_2/CO qui correspond aux exigences de l'utilisation ultérieure de ce gaz de
synthèse, par exemple pour alimenter un procédé FT. Le syngaz ainsi produit peut, en plus,
contenir d'autres produits générés lors de la conversion de la charge : C_2H_4 , C_2H_2 et C_3H_6 à
relativement fortes teneurs. Ces molécules insaturées peuvent alors apporter une valeur
25 supplémentaire aux procédés MAC.

Le reformeur QA utilisé pour nos tests est le même que celui décrit dans le chapitre
précédent. Trois types de gaz oxydants ont été testés :

- 30
- l'air comprimé dont le flux est contrôlé par un débitmètre massique,
 - l'air enrichi jusqu'à 40 % vol. d' O_2 : mélange d'air comprimé et d'oxygène pur pris dans un
cylindre pressurisé, les deux gaz étant mélangés de façon contrôlée par deux débitmètres
massiques,
 - l'oxygène de qualité technique (95 % vol. O_2 + 5 % N_2) : comme précédemment, il s'agit
35 d'un mélange d'air comprimé et d'oxygène pur pris dans un cylindre pressurisé, les deux
gaz étant mélangés de façon contrôlée par deux débitmètres massiques.

Ces gaz oxydants entrent à température ambiante dans le reformeur par l'orifice 5. Mais
ils peuvent être éventuellement préchauffés jusqu'à 600°C dans un four ou un échangeur afin de
40 valoriser une source de chaleur dans une application industrielle.

L'alimentation du réacteur en GN à température ambiante est effectuée à l'aide d'un compresseur aspirant le gaz naturel du réseau de distribution locale. Le flux du GN entrant dans le reformeur QA est contrôlé par un débitmètre massique. Dans une application industrielle, ce flux peut être préchauffé dans un four ou un échangeur.

5

Lors d'une série de tests, le reformeur QA a été alimenté également par un biogaz synthétique contenant 50 % vol. de CH_4 et la même teneur en CO_2 . Ce modèle de BG a été obtenu en mélangeant deux flux contrôlés (par débitmètres massiques) de gaz purs pris dans deux bouteilles pressurisées. Ce BG peut être préchauffé dans un four ou un échangeur dans une application industrielle.

10

Le gaz oxydant et le GN ou BG, tous à la température ambiante, entrent par le même orifice 5. Nous n'utilisons aucun injecteur à double buse ; les gaz se mélangent de façon naturelle dans un "T" connecté à l'entrée 5.

15

La proportion molaire entre le flux HC (GN ou BG) et le flux de gaz oxydant peut être établie précisément en fonction des débits respectifs des deux flux. Comme précédemment décrit, nous introduisons au démarrage un mélange pauvre en GN ou BG dans le reformeur préalablement préchauffé par le passage d'un courant électrique maximal, ceci pour réaliser une combustion quasi totale (2) au cours de laquelle une grande quantité de chaleur se dégage dans le reformeur. Cette chaleur est rapidement redistribuée dans le reformeur qui commence alors à se comporter selon le principe d'un réacteur quasi adiabatique. Progressivement, en diminuant le courant électrique injecté et en augmentant le débit des HC, nous nous approchons des conditions d'oxydation partielle décrites par la réaction (1) ou (1a).

20

25

Restent ensuite à gérer, pour atteindre l'état productif et stationnaire du reformeur, les mêmes paramètres clefs de contrôle i), ii) et iii) précédemment soulignés. La même attention est portée à la température du corps 8. Enfin, la composition chimique du syngaz sortant par l'orifice 9 est suivie dans notre laboratoire en utilisant le même micro chromatographe à deux canaux.

30

De nombreux tests de reformage d'un GN et d'un mélange $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 50/50$ ont été effectués dans le reformeur QA. La composition (en % vol.) du GN était : 84,5 CH_4 , 10,4 C_2H_6 , 2,2 C_3H_8 , 0,7 C_4H_{10} , 0,1 C_5+ , 1,6 N_2 et 0,6 CO_2 . Le taux global de conversion du GN ou du BG, qui est fonction du débit des gaz HC, de la température du corps 8 et du rapport O/C à l'entrée, se situait entre 5 et 96 %.

35

Le procédé est conduit sous une pression dépassant la pression atmosphérique mais inférieure à 4 MPa. Au laboratoire nous avons exploré la gamme comprise entre 0,12 et 0,5 MPa avec de l'oxygène à 95 %, la gamme entre 0,12 et 2 MPa avec de l'air enrichi à 40 % O_2 et la

40

gamme entre 0,12 et 4 MPa avec de l'air atmosphérique. Pour certains tests avec des débits de gaz sortant relativement gros, nous mesurons à la sortie du reformeur des températures dépassant 300°C, suite à quoi le refroidissement d'une partie du gaz s'avérerait nécessaire pour que les échantillons (séchés à l'aide d'une cartouche CaCl₂) soient acceptés par l'analyse.

5

Comme auparavant, une partie du gaz sortant a été dirigée vers le même brûleur afin de surveiller la flamme et d'observer sa nature. Les mêmes renseignements ont pu être tirés des observations de cette flamme (voir le chapitre précédent).

10

De longues séries d'essais ont été effectuées pour le GN (plus de 9 h d'un fonctionnement continu) ainsi que pour le BG. Nous avons exploré diverses conditions opératoires (paramètres d'entrée, température du point 14, etc.) et obtenu les résultats résumés dans le Tableau 6. Comme auparavant, nous avons visé dans la plupart des cas des conditions qui nous procuraient une conversion quasi totale du GN ou du BG en syngaz sans que des traces de suie ne soient détectées (leur absence étant confirmée par un filtre installé à la sortie du reformeur). Bien évidemment, nous pouvons obtenir également des flux de GN ou BG convertis partiellement en mélangeant un flux de gaz converti totalement avec le gaz initial. Ceci peut donner, par exemple, un produit contenant entre 80 et 95 % vol. du gaz naturel initial non converti, ce qui est particulièrement intéressant pour des applications envisagées de dopage *in situ* d'un GN ou d'un BG par un syngaz issu d'un reformage quasi total d'un flux partiel du gaz initial.

15

20

TABLEAU 6. Conditions opératoires et résultats obtenus lors du reformage d'un gaz naturel et d'un biogaz dans le réacteur QA.

25

débit de gaz oxydant		5 à 100 L(n)/min
débit du GN ou BG		9 à 25 L(n)/min
rapport atomique O/C		0,8 à 1,3
température		750 à 1250°C
30 débit du gaz sortant		2 à 8 m ³ (n)/h
débit de H ₂ + CO sortant		0,6 à 3,5 m ³ (n)/h
enthalpie de combustion (valeur inférieure)		2 à 10 kWh/m ³ (n)
concentrations dans le gaz sortant	CH ₄	1 à 8 % vol.
	C ₂ H ₆	0 à 4
35	C ₂ H ₄	0 à 4
	CO ₂	2 à 23
	CO	11 à 31
	H ₂	20 à 57
	N ₂	2 à 53
40	O ₂	0 à 1

Un fort ballast (jusqu'à 40 % en vol.) de CO₂ dans certains GN, pouvant même être encore plus fort dans les BG (jusqu'à 60 % en vol.), n'empêchera pas la conversion, même quasi totale, de ces gaz en syngaz. Ce ballast peut être assimilé au ballast d'azote inerte que nous introduisons avec l'air ou l'air enrichi, bien qu'une fraction de CO₂ puisse participer activement à la production du CO via les réactions (6) et (6a), ce qui augmente la teneur de ce produit de valeur dans les gaz sortants.

Nous n'avons eu aucune présence de suie lors du reformage complet du GN ou du BG. Par contre, lors de certains reformages sous-stoechiométriques ($O/C < 1$), une suie très fine (taille des grains inférieure à 1 μm) en suspension dans les gaz sortants a été observée. En principe, une telle suie ne doit pas gêner le fonctionnement d'un moteur ou d'une turbine car depuis longtemps on connaît des moteurs Diesel expérimentaux fonctionnant uniquement avec un mélange de suie et d'air. Pour des rapports atomiques $O/C > 1,1$, la suie n'a jamais été observée ce qui donne une idée pour le dopage de moteurs ou turbines à gaz naturel ou à biogaz. Cette idée consiste à reformer totalement une partie seulement du flux alimentant ces machines et ensuite à mélanger le syngaz avec le reste du flux non traité.

La description que nous venons de présenter permet de mieux comprendre l'étendue, l'originalité et les apports de notre procédé inventif MAC de conversion quasi totale des gaz naturels ou des biogaz en syngaz. Ce procédé permet également de doper de tels carburants gazeux par le syngaz issu d'un reformage partiel de ces mêmes carburants. Le procédé utilise comme oxydant l'air atmosphérique ou enrichi en oxygène, ou encore l'oxygène concentré. Le mélange du gaz HC et de l'oxydant réagit dans notre réacteur quasi adiabatique QA.

Le procédé est caractérisé par les divers points énumérés ci-dessous qui peuvent être pris séparément ou en combinaison, cette liste non limitative étant donnée à titre indicatif. Elle ressemble à celle donnée dans les parties précédentes sur la conversion des MHC lourdes ou des carburants liquides hydrocarbonés.

25. Divers gaz naturels ou biogaz peuvent être convertis. La présence de soufre dans ces charges HC n'est pas gênante, comme nous l'avons déjà mentionné dans les deux chapitres précédents.

26. Le carburant gazeux est traité dans le reformeur avec l'air atmosphérique, éventuellement enrichi en oxygène, ou bien avec de l'oxygène concentré de qualité technique. L'oxygène élémentaire enclenche le dégagement de chaleur, provenant d'une oxydation partielle et en partie d'une oxydation totale des HC légers selon les réactions (1b) et (2a). La chaleur de Joule apportée directement dans le milieu réactionnel du procédé représente un autre apport que nous ajoutons dans des proportions réduites. Suite à une suroxydation quasi ponctuelle des HC, nous produisons *in situ* des agents actifs naissants qui entrent immédiatement en réaction avec les HC.

Ces agents convertissent ces HC soit partiellement soit totalement. Le reformage partiel a pour conséquence de produire un carburant gazeux plus ou moins dopé par le syngaz. Tout contact O_2 + charge est relativement court, il dure moins de 1 s.

5 27. *Idem* que le point 13.

28. Le gaz HC peut être préchauffé dans un four ou échangeur, ceci pour valoriser la chaleur sensible ou les produits secondaires pouvant être disponibles sur un site de conversion. Nous limitons la température de préchauffage à un niveau ne dépassant pas 550°C pour ne pas
10 provoquer une pyrolyse massive des molécules fragiles telles que le propane et les butanes avant qu'elles n'entrent dans le reformeur QA.

29. Le mélange du GN ou BG avec le gaz oxydant est introduit dans le reformeur QA sans injecteur spécial.
15

30. *Idem* que le point 16.

31. *Idem* que le point 17.

32. *Idem* que le point 18.

20 33. Le reformeur QA ne nécessite aucun démontage, nettoyage ou remplacement du corps 8. Lors des conversions partielles du GN ou BG, on peut observer l'accumulation d'un dépôt carboné sur ce corps. Si le dépôt commence à obstruer le passage des flux, alors une courte opération de régénération du corps 8 doit être effectuée, ceci en coupant l'entrée du gaz carburant tout en maintenant celle du gaz oxydant. On assiste alors à la combustion progressive
25 et nettoyante du dépôt.

34. *Idem* que le point 20.

35. *Idem* que le point 21.

36. *Idem* que le point 22.

30 37. *Idem* que le point 23.

38. *Idem* que le point 24.

REVENDECATIONS

1) Réacteur (appelé également reformeur) parcouru en continu par un flux de réactifs entrants et de produits sortants, caractérisé en ce que :

- 5 - il abrite une zone réactionnelle à relativement haute température allant jusqu'à 1250°C, cette zone étant engendrée et contrôlée en température par une injection dosée d'énergie électrique en un endroit choisi et restreint, ceci pour initier une oxydation exothermique et une
- 10 pyrolyse endothermique d'une matière hydrocarbonée (appelée également MHC) et pour ensuite confiner ces réactions globalement exothermiques dans cette zone afin d'éviter tout risque d'extinction de l'oxydation ou de démarrage incontrôlé, ces réactions s'effectuant en présence d'un corps solide 8 inséré dans ladite zone et parcouru par le flux des réactifs, ce corps étant porté à la ladite température de la zone, la température étant suffisamment élevée pour assurer à la fois une vitesse réactionnelle et des conditions thermodynamiques favorables permettant d'accomplir lesdites réactions dans le reformeur à taille relativement
- 15 réduite;
- ledit corps 8 est une matière réfractaire granulaire et/ou poreuse, telle que des granulats minéraux ou synthétiques, des grilles, des fils ou bâtons métalliques, ou des métaux ou céramiques en forme de nids d'abeilles, cette matière servant de surface de contact pour la pyrolyse et/ou l'oxydation partielle de la MHC,
- 20 - il abrite un échangeur interne de chaleur placé en son sein, ceci pour augmenter la température de la zone réactionnelle et celle du corps 8, échangeur dont l'inefficacité intrinsèque est corrigée par l'adjonction d'une portion de chaleur très rapidement contrôlable par un apport local d'énergie électrique dissipée majoritairement par l'effet de Joule consécutif au passage du courant électrique à travers une résistance ohmique située à l'endroit de ladite
- 25 zone et du corps 8, un tel agencement d'échange thermique forcé et d'apport local d'énergie électrique contribuant à réaliser ladite augmentation locale de température de la zone et du corps 8 où se déroule la réaction, sachant encore que dans cet échangeur le flux sortant du corps 8 est refroidi dans le tube 2, cette action s'effectuant entre l'endroit où se loge le corps 8 et la sortie 9 du reformeur grâce à un transfert intensif de chaleur vers le fluide
- 30 entrant le long de l'espace 6, ce transfert se passant au niveau de la paroi du tube 2 dont la surface d'échange thermique est augmentée des deux côtés par une structure 12 ayant, par exemple, une forme d'ailettes conductrices, cet échange d'énergie étant également augmenté du fait des turbulences engendrées dans les fluides entrant et sortant qui parcourent rapidement l'espace situé des deux côtés de la paroi du tube 2 pourvue de la structure 12,
- 35 - du fait de ces échanges internes de chaleur entre les flux entrant et sortant, de l'isolation thermique 13 placée autour du reformeur pour y conserver le maximum de chaleur et de l'injection d'énergie électrique, le reformeur se présente comme un réacteur quasi adiabatique (appelé également QA).

2) Réacteur selon la revendication 1 et tel que montré schématiquement sur la Figure 1 ou 2, caractérisé en ce que le flux de réactifs pénètre dans le tube 1 par l'orifice 5, longe l'espace 6 situé entre les deux tubes 1 et 2 coaxiaux, pénètre dans le tube 2 (moins large que le tube 1) par des ouvertures 7 aménagées à proximité de l'endroit 3 de la jonction des deux tubes, traverse le corps 8 dans lequel se produit une conversion des réactifs en produits, et caractérisé encore en ce que ces produits ressortent enfin par l'orifice 9, sachant que le tube 1 présente un container ne dépassant pas 0,25 m de diamètre et 3 m de hauteur et étant capable de résister à des pressions allant jusqu'à 4 MPa.

10 3) Réacteur QA selon la revendication 1 et 2 et tel que montré schématiquement sur la Figure 1, caractérisé en ce que :

- il est composé d'un tube 1, préférentiellement métallique, qui abrite d'une façon axiale un autre tube 2, préférentiellement métallique et moins large que le tube 1, les deux tubes étant liés étanchement (pour les fluides) et d'une façon galvanique (pour le courant électrique) en un endroit 3 (appelé également jonction), ces deux tubes étant par contre séparés l'un de l'autre en un endroit opposé à la jonction 3, ceci par un isolant électrique 4 étanche aux fluides et positionnant ces deux tubes l'un par rapport à l'autre,
- le tube 2 a de multiples ouvertures 7 aménagées à proximité de la jonction 3, ces ouvertures ayant une forme quelconque et permettant au flux des réactifs venant du tube 1 de pénétrer vers le corps 8 logé dans le tube 2 à proximité de ces ouvertures, sachant qu'une autre fonction de ces ouvertures 7 est de diminuer la section droite moyenne de la section des parois du tube 2 à proximité du corps 8, ceci pour augmenter la dissipation de la chaleur de Joule à cet endroit du reformeur,
- les tubes 1 et 2 font partie d'un circuit électrique de basse tension ayant une intensité de courant réglable, la connexion de ces tubes au circuit se faisant par les bornes 10 et 11 situées à proximité de l'isolant 4 et la dissipation de l'énergie électrique se faisant par passage d'un fort courant électrique par la résistance ohmique des tubes en série par rapport à ce courant, cette résistance étant profilée de façon à dissiper le maximum de chaleur dans le tube 2 et préférentiellement à proximité du corps 8 où la section droite du matériel du tube 2 est fortement diminuée à cause de la présence des ouvertures 7 taillées dans le tube 2, ledit tube ayant un rayon interne ne dépassant pas 5 centimètres.

4) Réacteur QA selon la revendication 1 et 2 et tel que montré schématiquement, comme variante, sur la Figure 2, caractérisé en ce que :

- il est composé d'un tube 1 qui abrite, d'une façon axiale, un autre tube 2 moins large que le tube 1, les deux tubes étant liés étanchement à l'endroit 3 et à l'endroit opposé 4a, le positionnement de ces deux tubes l'un par rapport à l'autre étant réalisé à ces deux endroits,
- le tube 2 possède de multiples ouvertures 7 aménagées à proximité de la jonction 3, ces ouvertures ayant une forme quelconque et permettant au flux de réactifs venant du tube 1 de pénétrer dans le corps 8 logé dans le tube 2 à proximité de ces ouvertures,

- une ou plusieurs résistances électriques sont noyées dans le corps 8, ces résistances se présentant sous forme de cartouches chauffantes 15, semblables par exemple à des bougies de moteurs Diesel, lesdites résistances étant alimentées par une source électrique à courant réglable, sachant que le tube 2 a un rayon ne dépassant pas 0,1 m pour une seule résistance ou pour des résistances multiples.

5) Réacteur QA selon la revendication 1, 2 et 3 ou 4 caractérisé en ce qu'il est muni d'un capteur 14 sensible à la température du corps 8 pour :

- contrôler cette température au démarrage du reformeur quand le courant électrique de préchauffage est maximal afin d'atteindre le plus rapidement possible la température de démarrage de l'oxydation quasi totale de la MHC dans la zone où se situe le corps 8,
- contrôler cette température lors de la phase de préchauffage électrochimique du reformeur quand l'intensité du courant électrique de préchauffage est abaissée et qu'on entretient la réaction d'oxydation quasi totale et fortement exothermique afin d'atteindre le plus rapidement possible la température de démarrage de l'oxydation et de la pyrolyse partielles de la MHC dans la zone où se situe le corps 8,
- contrôler cette température lorsqu'on ajuste le courant électrique à sa valeur d'assistance du début de l'oxydation partielle, au moment où l'échangeur interne de chaleur commence à opérer en ramenant vers le corps 8 les réactifs de plus en plus préchauffés dans l'espace 6,
- contrôler cette température lors du régime stationnaire de l'oxydation partielle accompagnée éventuellement d'un craquage partiel de la MHC dans la zone où se situe le corps 8, sachant que dans ce régime on obtient les produits souhaités en fonction des paramètres opérationnels du reformeur, dont la température du corps 8 est l'un des paramètres les plus importants,
- faire partie intégrante d'un circuit de régulation automatique du reformage pour surveiller que le tube 2 et/ou le corps 8 ne soient endommagés par un courant électrique excessif ou par un trop important dégagement de la chaleur d'oxydation dans la zone où se situe le corps 8,
- contrôler la mise en état de veille du reformeur par l'oxydation totale d'un flux très réduit de réactifs, ce qui permet de maintenir au chaud la zone où se situe le corps 8 ainsi que les autres parties du reformeur qui sera ainsi prêt à reprendre le reformage dans un court délai.

6) Réacteur QA selon la revendication 1, 2, 3 ou 4, et 5, caractérisé en ce qu'il est composé d'un certain nombre de reformeurs QA individuels (tels que présentés sur les Figures 1 ou 2) assemblés dans une structure telle que présentée schématiquement sur la Figure 3 où plusieurs reformeurs de la Figure 1, ceci étant donné à titre d'exemple, sont noyés dans un bloc d'un isolant thermique 13a d'une forme quelconque, sachant que, préférentiellement, chaque reformeur individuel est contrôlé séparément en flux de réactifs entrant et en température du corps 8 afin d'opérer dans les conditions optimales de reformage, ce contrôle s'effectuant à l'aide d'un capteur de température 14 pour chaque reformeur individuel, d'une vanne d'isolation et de régulation à chaque entrée 5 et d'une vanne d'isolation à chaque sortie 9, ces vannes

individuelles étant connectées respectivement à des collecteurs d'entrée et des collecteurs de sortie.

- 7) Procédé d'assistance électrique à une réaction de reformage oxydant et exothermique d'une MHC, ce reformage étant accompagné par un craquage partiel de cette matière (appelée encore charge), le procédé étant caractérisé en ce que la réaction entre la MHC et le gaz oxydant s'effectue dans des conditions quasi adiabatiques dans le réacteur QA selon une des quelconques revendications 1 à 6 et caractérisé encore en ce que :
- la MHC est composée principalement de carbone C et d'hydrogène H, ainsi qu'éventuellement en teneurs réduites d'oxygène O, de soufre S, d'azote N, de chlore Cl, ainsi que d'autres éléments, par exemple des métaux, et se trouve, dans les conditions ambiantes, dans un état gazeux, liquide, pâteux ou solide ayant une température de fusion plus élevée que la température ambiante,
 - le gaz oxydant contient de l'oxygène élémentaire O_2 dont la teneur est comprise entre 10 et 95 % vol., le restant étant principalement de l'azote N_2 ,
 - la MHC ou le gaz oxydant ou encore ces deux réactifs peuvent être préchauffés séparément avant d'entrer dans le reformeur, les températures maximales de préchauffage étant respectivement de 550 et de 600°C,
 - la puissance électrique assistant le reformage ne dépasse pas 5 % de la puissance enthalpique du flux de la MHC initiale, ceci pour un cycle passant d'un reformeur froid à sa productivité maximale,
 - la réaction est effectuée en moins de 1 s (ce qui représente le temps moyen de séjour des molécules dans le reformeur) sous une pression ne dépassant pas 4 MPa et une température ne dépassant pas 1250°C,
 - la réaction peut produire une, deux ou trois phases (ceci étant référencé à des conditions normales), à savoir un gaz, ou un gaz et un liquide (pouvant être une émulsion), ou bien un gaz et un solide dispersé, ou encore un gaz, un liquide (pouvant être une émulsion) et un solide dispersé,
 - le produit gazeux contient le syngaz, mélange d'hydrogène H_2 et de monoxyde de carbone CO, ce syngaz étant accompagné principalement de vapeur d'eau H_2O , de gaz carbonique CO_2 et d'azote N_2 ainsi que d'une MHC volatile plus légère que la MHC initiale, cette matière volatile provenant d'un craquage de la MHC initiale et d'une éventuelle recombinaison des fragments de ce craquage,
 - le produit gazeux ne contient qu'une quantité très réduite d'oxygène gazeux, en proportion ne dépassant pas 1 % en volume,
 - trois paramètres clefs indépendants de contrôle sont appliqués pour atteindre et ensuite gérer l'état productif et stationnaire du reformeur, cet état étant défini en fonction des diverses applications du reformeur d'une taille et construction données, à savoir
 - le débit massique de la MHC introduite, qui détermine à la fois le débit de produits sortants et le flux de chaleur produit dans le reformeur,

- le débit du gaz oxydant, qui détermine la proportion entre l'oxydation totale et l'oxydation partielle de la MHC, sachant qu'on introduit généralement un peu plus d'oxydant que le strict nécessaire pour l'entretien exclusif de la réaction d'oxydation partielle faiblement exothermique, ce surplus d'oxydant ayant pour but d'engendrer la réaction d'oxydation totale fortement exothermique, les deux chaleurs exothermiques étant en partie consommées dans le reformeur QA par des réactions de pyrolyse de certaines molécules, ces réactions étant plus ou moins avancées selon la nature de la MHC et la nature des produits souhaités du reformage,
 - l'intensité du courant électrique injecté dans le reformeur, cette intensité déterminant la puissance d'assistance électrique fournie au reformage et étant en rapport direct avec les débits de MHC et du gaz oxydant de façon à ce que, pour un débit de MHC constant et pour une composition souhaitée des produits du reformage, on puisse injecter un peu plus de courant en diminuant le flux du gaz oxydant ou, au contraire, injecter un peu moins de courant en augmentant le flux du gaz oxydant,
 - le soufre chimiquement lié dans la MHC initiale est partiellement extrait sous forme de composés volatils, tels que H_2S , faisant partie des gaz sortant du reformeur,
 - la quantité totale de matière retenue dans un reformeur QA est relativement modeste, ce qui facilite les démarrages et arrêts rapides de l'unité et aussi contribue à la sécurité accrue du reformage QA d'un point de vue du risque d'explosion et/ou de la toxicité des produits, sachant encore que les opérations effectuées dans le reformeur QA sont auto-stables, non critiques et tolérant des imperfections de rapports optimaux entre le flux du gaz oxydant et le flux de la MHC, ceci cependant au prix d'une baisse de performance qui peut se traduire par une production non-optimale de gaz ou un dépôt de suie.
- 8) Procédé selon la revendication 7 de reformage total ou partiel d'une MHC gazeuse contenant principalement des hydrocarbures légers et éventuellement du dioxyde de carbone CO_2 (celui-ci à des teneurs pouvant atteindre jusqu'à 60 % vol.), cette matière hydrocarbonée étant par exemple un gaz naturel plus ou moins acide ou un biogaz, le procédé étant caractérisé en ce que :
- le méthane CH_4 et éventuellement les autres hydrocarbures légers accompagnant ladite MHC sont convertis, en réagissant avec un gaz oxydant, en syngaz pouvant contenir également de l'éthylène C_2H_4 , de l'acétylène C_2H_2 , du propylène C_3H_6 et d'autres molécules insaturées issues du craquage partiel des molécules initiales hydrocarbonées,
 - la MHC est convertie en syngaz sans suie pour des rapports atomiques O/C > 1,1 quand O provient de l'oxygène élémentaire et C des hydrocarbures contenus dans la MHC.
- 9) Procédé de reformage des carburants liquides selon la revendication 7 caractérisé en ce que ce reformage est quasi total et qu'il concerne toute MHC se présentant comme un carburant classique tel qu'essence, gasoil, naphta, gaz liquéfié de pétrole ou comme un carburant non-conventionnel tel que pétrole brut, huile d'origine végétale, huile provenant de la pyrolyse ou

de la gazéification de la biomasse ou des déchets, ou même une MHC comme des alcools, sachant que ces liquides peuvent contenir de l'eau dissoute ou sous forme d'une émulsion.

- 10) Procédé de dopage des carburants selon la revendication 8 ou 9 caractérisé en ce
- 5 qu'un flux de ces carburants liquides ou gazeux alimentant des machines thermiques telles que les moteurs à combustion interne (par exemple les moteurs Otto ou Diesel) ou des turbines ou turboréacteurs, est partiellement converti, principalement en syngaz, cette conversion étant effectuée dans le reformeur QA alimenté par l'air atmosphérique comme gaz oxydant, ce reformeur faisant aussi partie intégrante d'un système d'alimentation de ces machines étant
- 10 considéré comme un appareil de précombustion ou encore de reformage limité, sachant que ledit dopage est effectué en opérant :
- soit sur une partie du flux de carburant, cette partie du flux étant convertie quasi totalement en syngaz et ensuite mélangée avec l'autre partie du flux non traité, ce mixage se passant en amont d'une machine ou dans la machine même,
 - 15 - soit sur la totalité du flux de carburant, qui dans ce cas est converti partiellement en syngaz s'ajoutant au carburant initial, également craqué partiellement, cette conversion partielle étant effectuée quand le rapport O/C est inférieur à 1 et fixé à une valeur appropriée en fonction du taux de dopage souhaité, ce rapport étant facilement et dynamiquement contrôlé en réglant le flux du carburant initial par rapport au flux d'air et à la puissance de l'assistance électrique,
 - 20 sachant que dans ce cas des molécules autres que H_2 ou CO provenant du craquage ou de l'oxygénation partiels de la MHC ne sont pas gênantes mais bien au contraire participent, au côté du syngaz, à l'augmentation des performances thermodynamiques de ces machines.

- 11) Procédé de visco-reformage selon la revendication 7 caractérisé en ce que le
- 25 reformage est partiel et qu'il concerne toute MHC se présentant comme un pétrole lourd, résidu lourd de raffinage, une huile usagée, une huile provenant d'une gazéification de la biomasse, des déchets ou du charbon, ou bien encore se présentant comme des graisses végétales ou résiduelles provenant des cuisines ou des stations d'épuration d'eau, ou comme tout huile ou bitume lourd d'origine pétrolière ou d'autre origine, sachant que cette matière peut contenir de
- 30 l'eau dissoute ou sous forme d'émulsion, ce procédé étant caractérisé également en ce que :
- la charge très lourde et quasi solide ou d'une pompabilité réduite nécessite d'être préchauffée,
 - le taux de reformage partiel des charges lourdes en produits liquides moins lourds est contrôlé par le flux de la MHC lourde, le flux d'oxygène contenu dans le gaz oxydant et la
 - 35 puissance de l'assistance électrique injectée dans le reformeur,
 - ledit reformage partiel s'effectue principalement à la suite d'une suroxydation de la charge, réaction fortement exothermique et quasi ponctuelle produisant H_2O , CO et CO_2 , qui a aussi pour résultat de produire *in situ* des agents actifs comme H_2O^* , OH, H_2^* , CO^* , CO_2^* qui entrent immédiatement en réaction avec les fragments moléculaires issus de la brisure
 - 40 thermique de la charge ou même avec la MHC initiale,

- en résultat dudit reformage partiel, on produit un liquide hydrocarboné plus léger et moins visqueux que la MHC initiale et un gaz contenant principalement des hydrocarbures volatils et le syngaz,
- les liquides sortants, accompagnés des gaz et vapeurs et présentant encore une instabilité chimique, ne sont refroidis que jusqu'à 200 - 220°C sous une pression proche de celle qui règne dans le reformeur et ils entrent immédiatement dans un volume séparé se trouvant sous la pression du reformage, ceci pour mettre certains gaz et vapeurs en réaction d'addition avec les liquides insaturés, suite à quoi les produits finaux sont ramenés, au bout d'un certain temps, aux conditions ambiantes,
- le procédé laisse dans les produits liquides sortants les métaux et autres ingrédients initiaux minoritaires de la MHC tels que soufre, azote, asphaltènes etc., ces ingrédients étant entraînés par les effluents sortants et surtout par des liquides plus légers en ébullition, sachant qu'une quantité relativement importante du soufre, de l'azote et du chlore est extraite de la MHC initiale et transférée dans le gaz sortant sous forme de H_2S , de mercaptans, de NH_3 , d'amines légers et de HCl , pour ne nommer que les molécules principales.

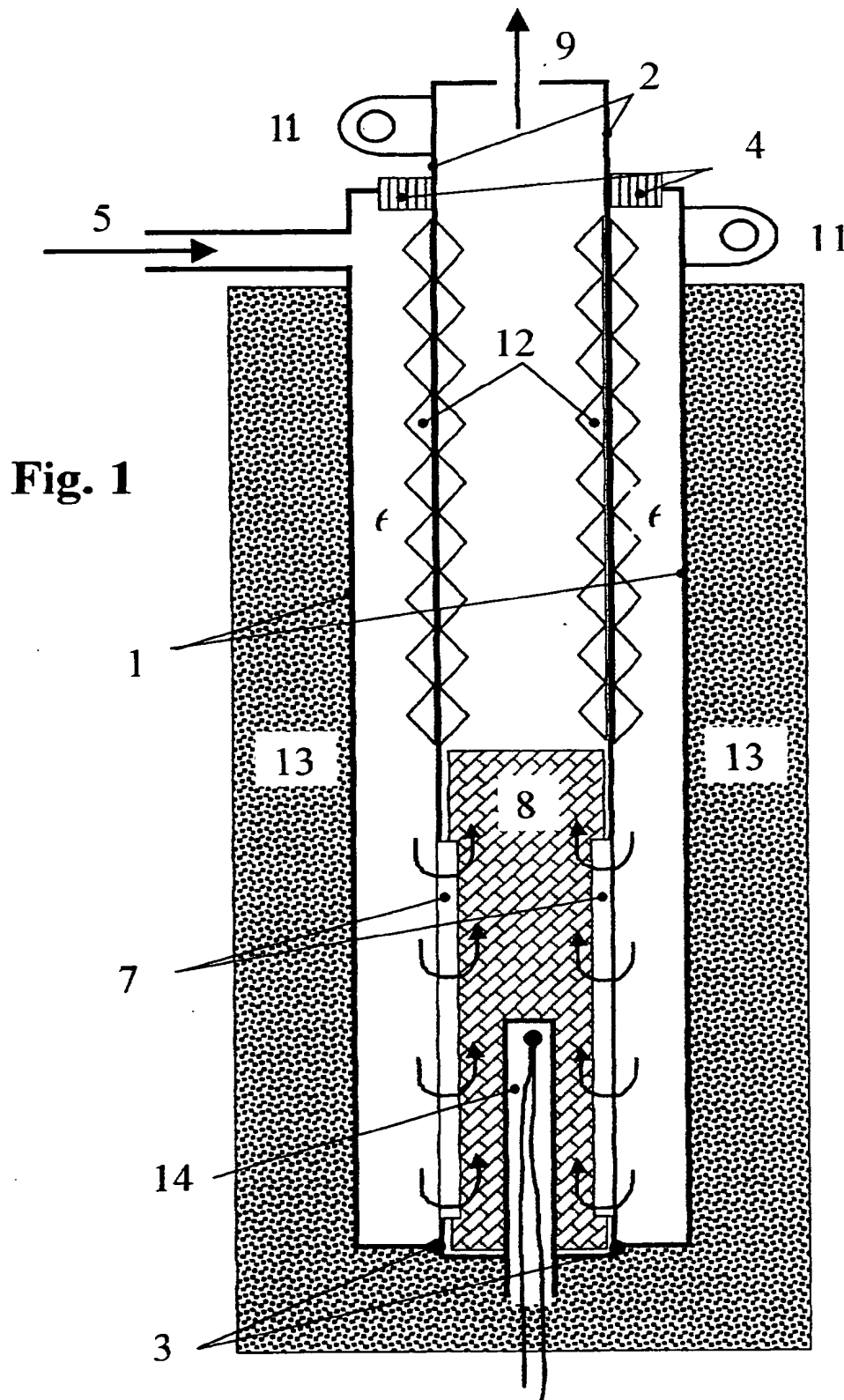
12) Procédé de visco-reformage selon la revendication 11 caractérisé en ce que pour certaines opérations, comme le transport des pétroles lourds, le reformage vise une conversion limitée pour laquelle le reformeur QA est placé sur un champ pétrolier ou près d'une unité d'extraction du pétrole lourd à partir des sables bitumineux, et pour laquelle le syngaz et les vapeurs issus du procédé sont valorisés sur place, par exemple comme carburant pour les moteurs ou turbines, comme matière première pour la chimie ou comme source d'hydrogène, tandis que les liquides contenant la MHC à viscosité réduite deviennent compatibles avec les moyens de transport, par exemple par pipeline.

13) Procédé de régénération du corps 8 incrusté par des dépôts carbonés pouvant se former dans certains reformages de la MHC effectués pour des rapports atomiques O/C inférieurs à 1 selon la revendication 7, cette courte régénération étant caractérisée en ce que :

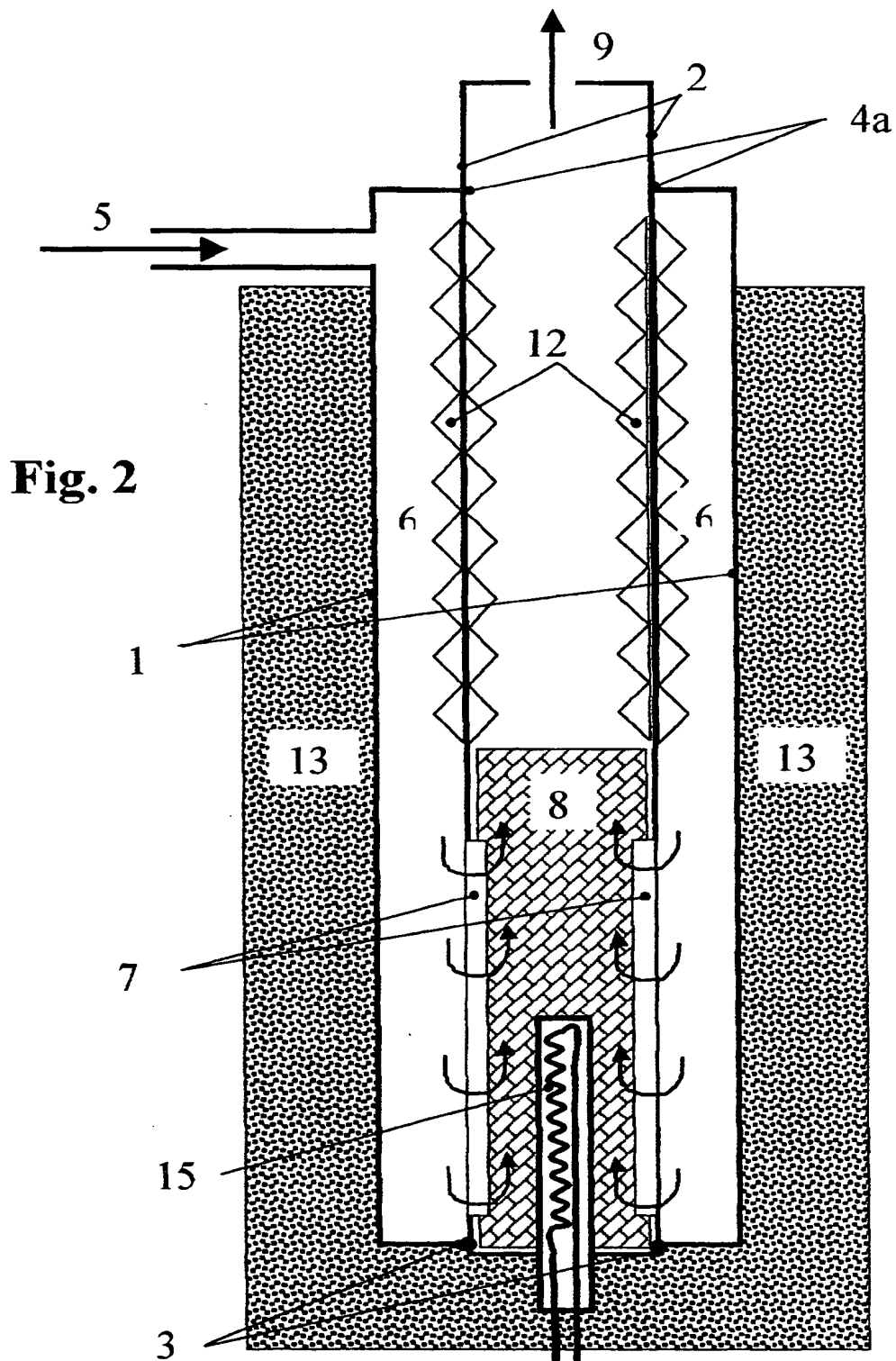
- on réduit ou coupe entièrement l'entrée de la MHC arrivant au reformeur chaud en envoyant toujours le flux de gaz oxydant,
- ou bien on chauffe électriquement le reformeur initialement froid en envoyant un flux de gaz oxydant,

ce qui a pour résultat de provoquer une combustion progressive et nettoyante du dépôt, cette combustion étant accompagnée par la montée en température du corps 8 qui cependant ne risque rien du fait de ses propriétés réfractaires choisies dès le départ.

1/3



2/3



3/3

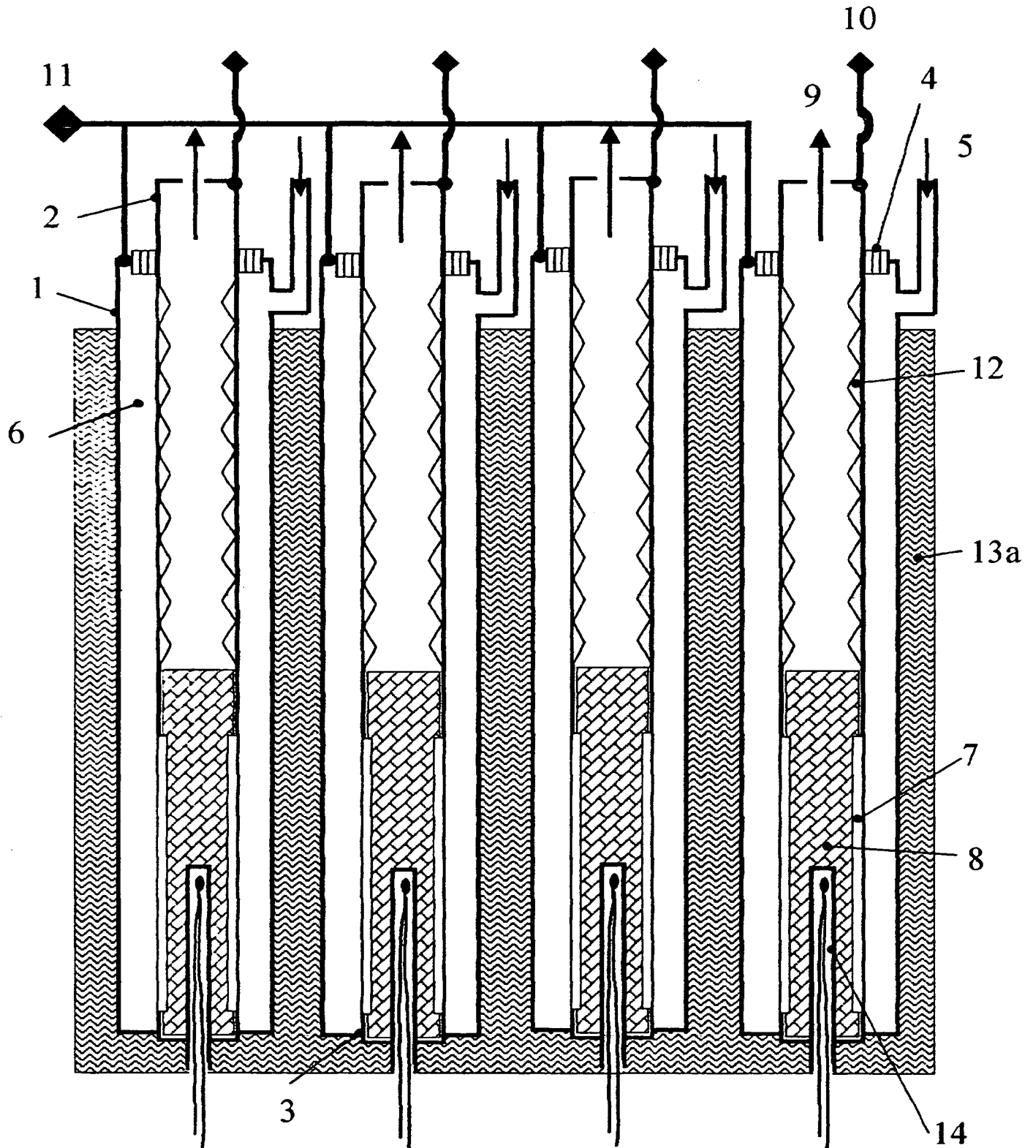


Fig. 3



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2831154

N° d'enregistrement
nationalFA 611079
FR 0113545

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 355 003 A (GROBEL EDWARD W) 19 octobre 1982 (1982-10-19) * colonne 4, ligne 35 - colonne 6, ligne 8 * * figure 2 *	1,2,7	C01B3/34 B01J19/08 B01J20/34 C07C4/04
A	US 5 817 286 A (YOUNG JOHN D ET AL) 6 octobre 1998 (1998-10-06) * figure 5 *	1	
A	EP 1 146 010 A (AIR LIQUIDE) 17 octobre 2001 (2001-10-17) * colonne 13, ligne 33 - colonne 14, ligne 15 * * figure 2 *	1,7	
A	US 4 818 371 A (BAIN RICHARD L ET AL) 4 avril 1989 (1989-04-04) * colonne 10, ligne 46 - colonne 12, ligne 49 * * colonne 28, ligne 16 - ligne 21 * * revendications; figures *	1,7, 11-13	
A	US 5 759 499 A (BOURDET GUY ET AL) 2 juin 1998 (1998-06-02) * revendications; figures *	1,7	
A	WO 00 76651 A (INT FUEL CELLS LLC) 21 décembre 2000 (2000-12-21) * revendications *	1,7	
A	US 4 391 794 A (SILBERRING LUDWIG) 5 juillet 1983 (1983-07-05) * le document en entier *	1,7	
A	US 3 850 233 A (MIHALYI J ET AL) 26 novembre 1974 (1974-11-26) * revendications; figures *	1,7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C01B B01J C10G

Date d'achèvement de la recherche 5 juin 2002		Examineur Van der Poel, W
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO.

FR 0113545 FA 611079

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 05-06-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4355003	A	19-10-1982	CA	1166825 A1	08-05-1984
			GB	2084894 A ,B	21-04-1982
			JP	1023173 B	01-05-1989
			JP	1540436 C	31-01-1990
			JP	57094342 A	11-06-1982
			MX	7318 E	16-05-1988
US 5817286	A	06-10-1998	AU	8410998 A	16-02-1999
			GB	2342348 A ,B	12-04-2000
			GB	2358148 A ,B	18-07-2001
			WO	9905064 A1	04-02-1999
			ZA	9806571 A	03-02-1999
EP 1146010	A	17-10-2001	FR	2807746 A1	19-10-2001
			EP	1146010 A1	17-10-2001
			JP	2001354403 A	25-12-2001
			US	2001033819 A1	25-10-2001
US 4818371	A	04-04-1989	CA	1298803 A1	14-04-1992
			US	5008085 A	16-04-1991
US 5759499	A	02-06-1998	FR	2701863 A1	02-09-1994
			AT	147283 T	15-01-1997
			CA	2156820 A1	01-09-1994
			DE	69401425 D1	20-02-1997
			DE	69401425 T2	05-06-1997
			DK	686062 T3	27-01-1997
			EP	0686062 A1	13-12-1995
			ES	2095748 T3	16-02-1997
			WO	9419098 A1	01-09-1994
			GR	3022452 T3	30-04-1997
WO 0076651	A	21-12-2000	AU	5737000 A	02-01-2001
			WO	0076651 A1	21-12-2000
US 4391794	A	05-07-1983	CH	645318 A5	28-09-1984
			AT	8605 T	15-08-1984
			CA	1170429 A1	10-07-1984
			WO	8001065 A1	29-05-1980
			DE	2907133 D1	30-06-1984
			EP	0020358 A1	07-01-1981
			JP	55500986 T	20-11-1980
US 3850233	A	26-11-1974	DE	2230127 A1	21-03-1974
			BE	798791 A1	16-08-1973
			FR	2189109 A1	25-01-1974

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

५.

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0113545 FA 611079

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 05-06-2002.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets,
ni de l'Administration française

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82